

HgJ₂-Einkristalle als Material für Gamma- und Röntgendetektoren

von

Erich Tomzig

Erlangen 1979

1070M201

HgJ₂-Einkristalle als Material

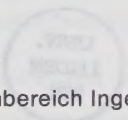
für Gamma- und Röntgendetektoren

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Carl-Friedrich-Feldmann-Institut
der Universität zu Köln

Königsplatz 1, 50674 Köln, Germany

HgJ₂-Einkristalle als Material für Gamma- und Röntgendetektoren



Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Grades Doktor-Ingenieur

vorgelegt

von

Erich Tomzig

Erlangen 1979



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 20. Februar 1979

Tag der Promotion: 3. Mai 1979

Dekan: Prof. Dr. D. Seitzer

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Weiß

Priv. Doz. Dr. R. Helbig

1. Einleitung	4
2. Substanzen für γ -Detektoren	5
2.1 Historisches	5
2.2 Auswahlkriterien für γ -Detektormaterialien	6
2.2.1 Absorptionsmechanismus	6
2.2.2 Schwächungskoeffizient und Ordnungszahl	8
2.2.3 Bandabstand	11
2.2.4 $\mu\epsilon E$ -Produkt	13
2.2.5 Züchtung, Präparation, Betrieb	16
2.3 Verbindungen mit $47 \leq Z_{\max} \leq 83$ und $1.4 \text{ eV} \leq E_{\text{gap}} \leq 3 \text{ eV}$	17
2.3.1 Verbindungen mit $47 \leq Z_{\max} \leq 56$	18
2.3.2 Verbindungen mit $5 \leq Z_{\max} \leq 76$	24
2.3.3 Verbindungen mit $77 \leq Z_{\max} \leq 83$	24
2.3.4 Zusammenfassender Vergleich	27
3. Züchtung und Präparation von HgJ_2 -Einkristallen	29
3.1 Heutige Aktivitäten auf dem Gebiet der HgJ_2 -Züchtung	29
3.2 Modifikationen von HgJ_2 und deren Kristallstruktur	30
3.3 Materialvorbereitung	33
3.3.1 Synthese	33
3.3.2 Reinigung des Ausgangsmaterials	35
3.4 Züchtung aus der Schmelze	37
3.5 Sublimationszüchtungen: Beschreibung der Methoden und der gezüchteten Kristalle	38
3.5.1 Sublimation in statischen Temperaturgradienten	38
3.5.2 Sublimation mit glockenförmigen bewegten Temperaturgradienten	39
3.5.3 Sublimation mit einfachen bewegten Temperaturgradienten	43
3.5.4 Sublimation mit periodisch wechselnden Gradienten	47

	Seite
3.6 Betrachtungen zur Sublimationszüchtung	49
3.6.1 Keimbildung	49
3.6.2 Dampfdrücke	50
3.6.3 Wachstum	53
3.6.4 Zieh- und Wachstumsgeschwindigkeiten	55
3.6.5 Züchtung unter O-g-Bedingungen	56
3.6.6 Zusammenfassender Vergleich	56
3.7 Lösungszüchtung	57
3.7.1 Züchtung aus Azetonlösungen	58
3.7.2 Züchtung aus Jodlösungen	58
3.7.3 Travelling-Solvent-Methode	62
3.7.4 Epitaxie	64
3.7.5 Zusammenfassung	66
3.8 Präparation der gezüchteten Einkristalle	66
3.8.1 "Ernten" der Kristalle	67
3.8.2 Aufkitten	67
3.8.3 Herstellung von Kristallscheiben (Spalten, Sägen)	68
3.8.4 Polieren, Ätzen	69
3.8.5 Kontaktieren	70
3.8.6 Abkapseln der Detektoren	71
4. Untersuchungen an HgJ_2	72
4.1 Spektrochemische und massenspektrometrische Analysen	73
4.2 Untersuchungen mit dem Raster-Elektronen- Mikroskop	75
4.3 DTA-Messungen	75
4.3.1 Meßprinzip	75
4.3.2 Probenvorbereitung und Versuchs- durchführung	76
4.3.3 Bestimmung des Phasendiagramms $\text{J}_2\text{-HgJ}_2$	77
4.3.4 Aussagen über Reinheit und Stöchiometrie des Materials	80
4.4 Röntgenstruktur-Untersuchungen	82

	Seite
4.5 Messung optischer Spektren	82
4.5.1 Versuchsdurchführung	83
4.5.2 Messung der roten und grünen Lumineszenz	84
4.5.3 Messung der Exzitonenlumineszenz	86
4.5.4 Reflexionsmessungen	91
4.6 Versuche zur Bestimmung von Stör- und Haftstellenniveaus	92
4.7 Messungen an den hergestellten HgJ_2 -Detektoren	93
4.7.1 Messung der Spannungsfestigkeit	93
4.7.2 Messung des Dunkelstroms	95
4.7.3 Messung des Photostroms bei Röntgenbestrahlung	98
4.7.4 Messung von γ -Spektren	98
4.7.5 Polarisierungseffekte	104
4.7.6 Vorschläge zur Unterdrückung der Polarisierung	107
4.7.7 Mögliche Ursachen für schlechte elektrische Eigenschaften	109
5. Ausblick	111
6. Zusammenfassung	114
7. Anhang	
A I Eigenschaften von HgJ_2	115
A II HgJ_2 - Arbeitsgruppen, Züchtungsverfahren, Untersuchungsmethoden, Veröffentlichungen	119
A III Präparationsmethoden für HgJ_2	128
8. Literaturverzeichnis	129

1. Einleitung

Die Züchtung von Si- und Ge-Einkristallen und deren Weiterverarbeitung zu Halbleiterbauelementen ist in den letzten Jahren unter großem Arbeitsaufwand und Kosten zu einer solchen hohen technischen Perfektion gereift, daß die Entwicklung jedes anderen Materials für Zwecke, bei denen Si oder Ge eingesetzt werden kann, aussichtslos erscheint. Nur wenn die physikalischen Grundeigenschaften der beiden Elementhalbleiter eine Realisierung eines bestimmten Bauelementes überhaupt nicht ermöglichen, werden heute mit genügend großem Aufwand aus anderen Materialien Kristalle oder Kristallschichten von ausreichender Qualität gezüchtet, wie z. B. GaAs und GaP für Leuchtdioden und Granate für Blasenspeicherbauelemente.

Für den Nachweis von γ -Strahlen gibt es Si- und Ge-Detektoren mit großer Energieauflösung, die wohl kaum von anderen Materialien erreicht werden können. Wegen der geringen Absorptionskoeffizienten von Si und Ge für γ - bzw. Röntgenstrahlen werden allerdings große Kristallvolumina benötigt, so daß einer Miniaturisierung Grenzen gesetzt sind. Ferner muß Ge wegen seines kleinen Bandabstandes beim Betrieb, Li-gedriftetes Ge sogar ständig und auch Si für viele Anwendungen gekühlt werden. Wegen dieser Nachteile ist die Verwendbarkeit der beiden Elementhalbleiter in vielen Fällen stark eingeschränkt oder sogar ausgeschlossen.

Ein großer Anwendungsbereich für kleine bei Raum- bzw. Körpertemperatur arbeitende Detektoren liegt auf dem medizinischen Sektor. So will man mit Hautoberflächendetektoren Radionukleide, wie das radioaktive Isotop des Jods, die dem Patienten injiziert werden, mit großer räumlicher Auflösung über längere Zeiten nachweisen. Man erspart sich hierdurch Blutabnahmen bei Nierenfunktionsmessungen, kann kardiographische Studien durchführen, Organe und Tumore erkennen und den Blutfluß zur Feststellung von Thrombosen messen^(1,2,3). Zur Erkennung von Karziomen im Darmtrakt sollen Detektorpillen mit eingebauter Spannungsversorgung und Sender dienen, die vom Patienten geschluckt werden und die an den

Tumoren angelagerten, vorher injizierten Radioisotope nachweisen können⁽⁴⁾. Auch für den Bau von Detektorfeldern werden kleine Detektoren zur Erreichung hoher räumlicher Auflösung benötigt⁽⁵⁾. In der Röntgentomographie werden solche Multidetektoren ringförmig um den Patienten angeordnet, die es ermöglichen, mit Unterstützung von Rechenanlagen räumliche Röntgenbilder vom menschlichen Körper aufzunehmen^(5,6).

Für solche und andere Anwendungen wurde daher in den letzten Jahren nach neuen Materialien für Halbleiterdetektoren gesucht, eine Vielzahl von Verbindungen vorgeschlagen und z.T. erprobt (s. Abschn. 2.1), von denen sich bis heute keine endgültig durchsetzen konnte. Am Beginn dieser Arbeit stand daher die Aufgabe, abzuschätzen, welche Halbleiter für γ -Detektoren in Frage kommen. Bei der Auswahl wurden besonders die Züchtungs- und Weiterverarbeitungsmöglichkeiten berücksichtigt. Das schon 1971⁽⁷⁾ für γ -Detektoren vorgeschlagene HgJ_2 schien von den physikalischen Grundeigenschaften und unter den gegebenen Umständen (s. Abschn. 2.3.4) eines der aussichtsreichsten Materialien zu sein, auch wenn deutlich erkennbar war, daß viele Eigenschaften einer unproblematischen Züchtung und Herstellung entgegenstehen. Ziel der Arbeit war es, möglichst einfache, eventuell neue Methoden zu entwickeln, um große Einkristalle mit hoher Perfektion zu züchten. Gleichzeitig wurden Untersuchungen an HgJ_2 durchgeführt und eine Reihe von Charakterisierungsmethoden ausprobiert und angewandt, um Vergleiche mit den Ergebnissen anderer Labors ziehen zu können und Möglichkeiten in die Hand zu bekommen, die Züchtungs- und Herstellungstechniken weiter zu verbessern.

2. Substanzen für γ -Detektoren

2.1 Historisches

Zum Nachweis von Kernstrahlung gibt es eine Reihe von Geräten wie die Nebel-, Blasen- und Funkenkammer, Gaszählrohre, Szintillationszähler und schließlich den nach dem Dioden- oder Widerstandsprinzip arbeitenden Halbleiterdetektor, auf den im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich eingegangen werden soll.

Für die Verwendung als Halbleiterdetektor ist bereits eine Vielzahl von Substanzen vorgeschlagen und ausprobiert worden. Als erste scheint ein Diamant als Kristallzähler verwendet worden zu sein⁽⁸⁾. In den 40'er Jahren wurde ferner die Herstellung von Detektoren aus AgCl ⁽⁹⁾, AgBr ⁽¹⁰⁾, Diamant^(11,12), ZnS ⁽¹³⁾, HgS , MgO , Sb_2S_3 , As_2S_3 ⁽¹⁴⁾, S ⁽¹⁵⁾, CdS ^(16,17), $\text{TlBr} - \text{TlJ}$ ⁽¹⁸⁾, $\text{LiBr} - \text{AgBr}$ ⁽¹⁹⁾, $\text{NaCl} - \text{AgCl}$ ^(10,20) aus festem und flüssigem Argon⁽²¹⁻²³⁾ versucht. In den 50'er und 60'er Jahren wurden vor allem Ge -⁽²⁴⁻²⁸⁾ und Si -⁽²⁹⁾ Detektoren entwickelt, wobei nach dem Bau des ersten Ge-Detektors 12 Jahre bis zur Herstellung des ersten Li-gedriften⁽²⁸⁾ und weitere 8 Jahre bis zur Herstellung des ersten hochreinen Ge-Detektors^(30,31) vergingen. Ab 1966 wurden auch CdTe ^(32,33), GaAs ⁽³⁴⁾, InSb ^(35,36), SiC ^(37,38) und erneut der Diamant^(39,40) für die γ -Anwendung getestet, ferner GaP ⁽⁴¹⁾, GaSb , InAs , AlSb , InP , ZnTe , CdSe ⁽³⁶⁾ vorgeschlagen. Schließlich wurde ab 1971 versucht, Detektoren aus HgJ_2 , PbJ_2 , PbO ⁽⁷⁾, und 1975 aus Bi_2S_3 ⁽⁴²⁾ zu bauen.

Um aus den oben genannten oder eventuell aus anderen bekannten Verbindungen eine geeignete Substanz für die heutige Entwicklung zum γ -Detektor herauszusuchen, sollen im folgenden hierfür Kriterien zusammengestellt werden. Sie ergeben sich zum einen aus der Funktionsweise eines Detektors bzw. aus den für den Nachweis für γ -Quanten erforderlichen physikalischen Eigenschaften eines Materials, zum anderen aus der Abschätzung der Möglichkeiten, Einkristalle einer bestimmten Verbindung in der geforderten Qualität züchten, zu Bauelementen weiterverarbeiten und als Detektor stabil betreiben zu können.

2.2 Auswahlkriterien für γ -Detektormaterialien

2.2.1 Absorptionsmechanismus

Wie in Abb. 1 vereinfacht und schematisch dargestellt, wird ein auf einen Festkörper auftreffendes γ - bzw. Röntgenquant durch einen der drei Wechselwirkungsprozesse und zwar den Photo-, Compton- und Paarbildungseffekt teilweise oder ganz absorbiert.

Beim Photoeffekt schlägt ein ankommendes γ -Quant Elektronen

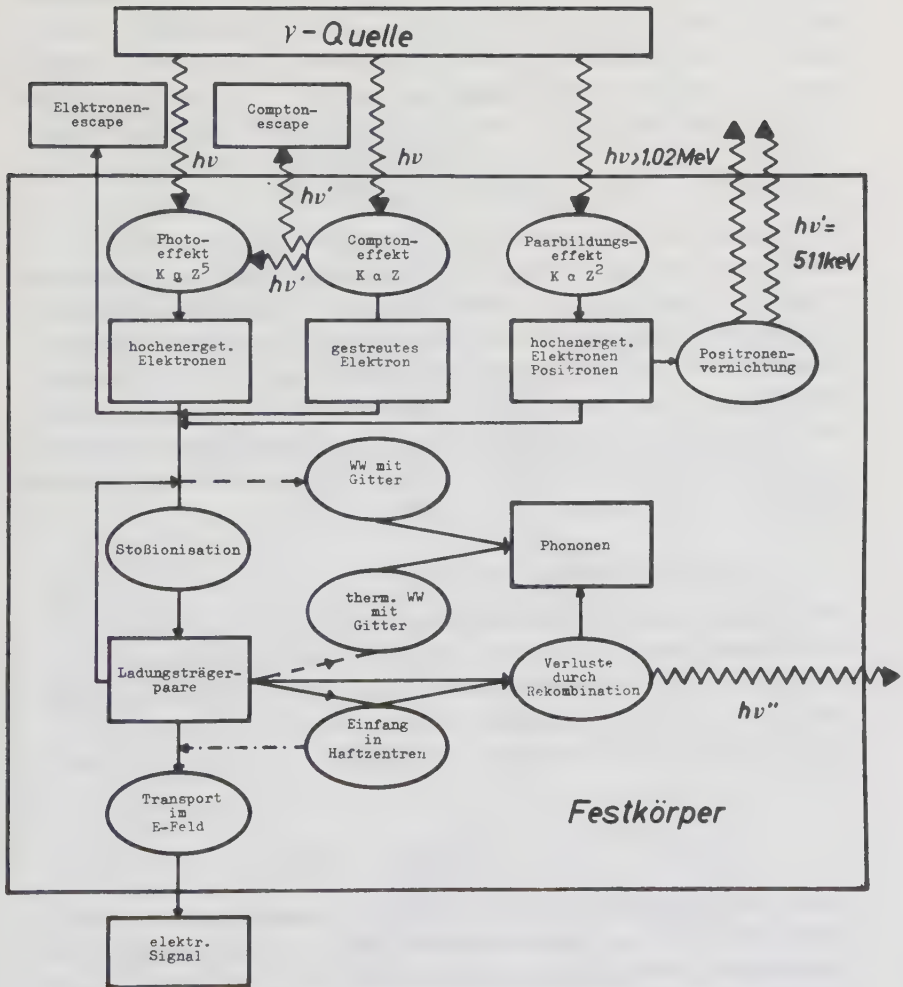


Abb. 1: Funktionsweise eines Halbleiter- γ -Detektors

meist aus den inneren Elektronenschalen der Atome heraus, die durch Elektronen aus den äußeren Schalen unter Emission von Photonen oder Auger-Elektronen wieder aufgefüllt werden. Die entstehenden hochenergetischen Elektronen erzeugen durch Stoßionisation Ladungsträgerpaare, die ebenfalls durch weitere Stoßionisation ihre Energie abgeben. Dieser Prozeß läuft so lange ab, bis die Energie der Teilchen nicht mehr ausreicht, um weitere Elektron-Loch-Paare zu bilden.

Beim Comptoneffekt wird das einfallende Photon mit der Energie $h\nu$ an einem Hüllenelektron gestreut. Das gestreute Photon $h\nu'$ verläßt den Kristall oder erleidet bei ausreichend großem Volumen des Detektors erneute Comptonstreuung oder wird durch den Photoeffekt absorbiert. Das gestreute Elektron erzeugt wie die beim Photoeffekt gebildeten hochenergetischen Elektronen und die beim Paarbildungseffekt erzeugten Elektron-Positron-Paare, durch Stoßionisation weitere Elektron-Loch-Paare.

2.2.2 Schwächungskoeffizient und Ordnungszahl

Der totale Schwächungskoeffizient K_{tot} für γ -Strahlung in einem Festkörper setzt sich aus den Einzel-Schwächungskoeffizienten der drei genannten Prozesse zusammen, deren Beitrag je nach der Energie der auf den Festkörper auftreffenden γ -Quanten sehr verschieden sein kann (s. auch Abb. 2)

$$K_{\text{tot}} = K_{\text{Phot}} + K_{\text{Compt}} + K_{\text{Paar}} \quad (1)$$

Der Schwächungskoeffizient K bzw. der Massenschwächungskoeffizient $\frac{K}{\rho}$ (ρ : Dichte des Absorbers) kann jeweils für Elemente des Periodensystems aus Tabellen (s. z.B. 43) entnommen werden. Bei Verbindungen läßt sich der Schwächungskoeffizient aus

$$K_{\text{Verbindung}} = \rho_{\text{Verbindung}} \sum_1^n \frac{p_1 K_1}{\rho_1} \quad (2)$$

berechnen, wobei n die Anzahl der verschiedenen Elemente und p_1 der relative Gewichtsanteil des i -ten Elements ist. In Abb. 2 sind für die Elemente Si und Ge und für die Verbin-

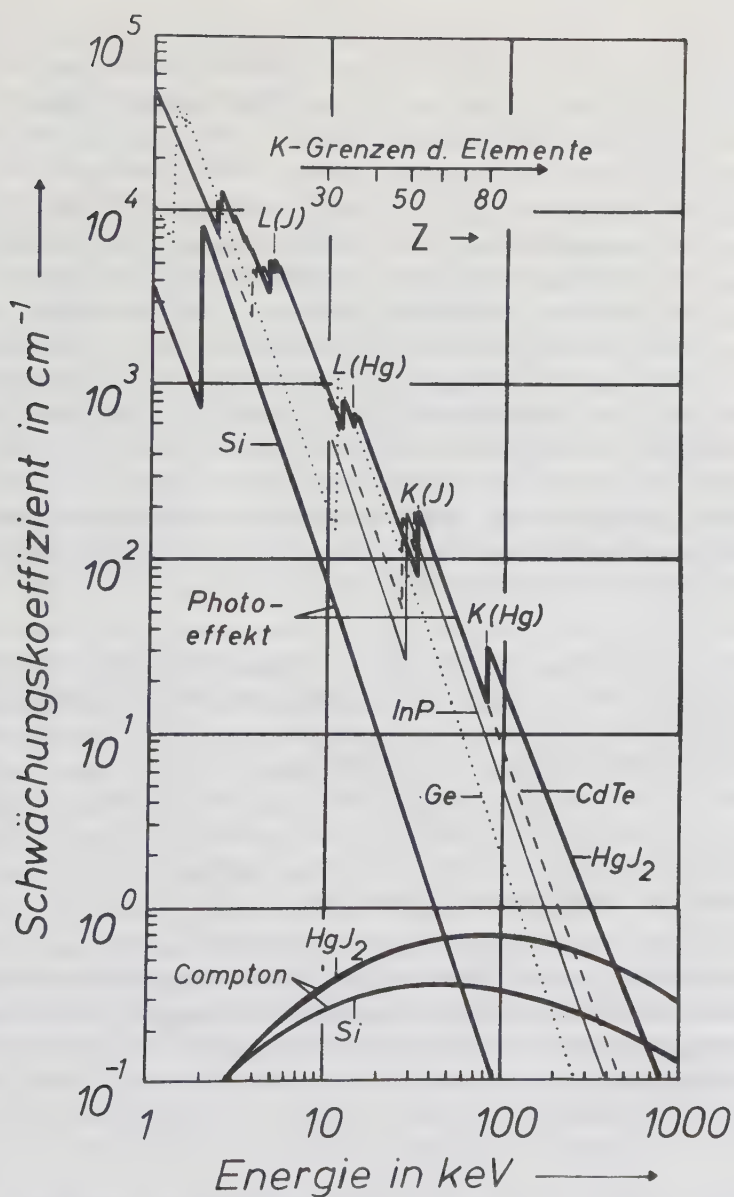


Abb. 2: Schwächungskoeffizient von Si, Ge, InP, CdTe und HgJ_2 in Abhängigkeit von der Quanten-Energie⁽⁴³⁻⁴⁶⁾

Zur Berechnung wurden folgende Dichten in g/cm^3 eingesetzt: Si:2.34; Ge:5.35; InP:4.78; CdTe:6.1; HgJ_2 :6.4. Zusätzlich sind die K-Grenzen der Elemente in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z aufgetragen.

dungen InP, CdTe, HgJ₂ die Schwächungskoeffizienten für den Photoeffekt und teilweise für den Comptoneffekt aufgezeichnet. Der Paarbildungseffekt liefert erst bei Energien über 1,02 MeV einen Beitrag zum totalen Schwächungskoeffizienten.

Beim Comptoneffekt muß zusätzlich zwischen Schwächungs- und Absorptionskoeffizient unterschieden werden. Beim ersten wird die bei der Streuung auftretende gesamte Schwächung des Primärstrahls durch den Absorber, beim zweiten nur die an die gestreuten Elektronen abgegebene Energie berücksichtigt. Bei der Berechnung der von einem γ -Strahl an einen Detektor real abgegebenen Energie kann daher nur dann der Schwächungskoeffizient eingesetzt werden, wenn bei ausreichender Dicke auch alle gestreuten γ -Quanten durch weitere Comptonstreuung und Photoabsorption absorbiert werden. Mit dem Absorptionskoeffizienten läßt sich die minimal abgegebene Energie berechnen.

Bei niedrigen γ -Energien ändert sich der Photoschwächungskoeffizient K_{Phot} durch die Schalenanordnung der Elektronen um die Atome an den K -, L - und M -Kanten sprunghaft (Abb. 2), so daß keine direkte Proportionalität zur Ordnungszahl des Absorbers angegeben werden kann. Es ist daher vor jeder speziellen Anwendung im niederenergetischen Energiebereich bis ca. 90 keV-eventuell mit Hilfe einer wie in Abb. 2 gezeigten Grafik-zu prüfen, welches Detektormaterial den höchsten Schwächungskoeffizienten liefert.

Bei γ -Energien, die größer als die Bindungsenergie der Elektronen in der K-Schale des betreffenden Absorberatoms sind, lassen sich Proportionalitätsfaktoren zwischen Schwächungskoeffizient und Ordnungszahl finden. Für den Photoeffekt gilt

$$K_{\text{Phot}} \propto NZ^n \quad (3)$$

mit $4 < n < 5$ (47, 48), wenn N die Anzahl der Absorberatome pro cm³ ist. Für den Comptoneffekt gilt

$$K_{\text{Compt}} \propto NZ \quad (4)$$

und für den Paarbildungseffekt bei Energien über 1,02 MeV

$$K_{\text{Paar}} \propto NZ^2 \quad (5)$$

Hieraus ergibt sich, daß Verbindungen mit großen Ordnungszahlen den größten Vorteil gegenüber Verbindungen mit niedrigen Ordnungszahlen in dem Energiebereich haben, in dem der Photoeffekt der vorherrschende Wechselwirkungsprozeß ist. Dieser Energiebereich wird mit wachsender Ordnungszahl größer (Abb. 2). Gleichzeitig werden die Verluste immer kleiner, die beim Comptoneffekt durch die - bei zu geringer Dicke des Detektors - nicht absorbierten gestreuten γ -Quanten entstehen und die bei der Aufnahme von γ -Spektren zum unerwünschten Comptonkontinuum führen.

Ist I die Intensität der Strahlung nach dem Durchgang durch ein Medium mit der Dicke d und einem Schwächungskoeffizienten K, so gilt

$$I = I_0 e^{-Kd} \quad (6)$$

Hierin bedeutet I_0 die Intensität der Strahlung vor dem Eintritt in den Absorber. Danach kann ein Detektor um so kleiner gebaut werden, je größer sein Absorptionskoeffizient bzw. nach den Gleichungen (3-5) seine Ordnungszahl ist. So muß beispielsweise bei 100 keV γ -Quanten ein Detektor aus CdTe die ca. 2,2-, aus Ge die 76- und aus Si - auch schon bei Berücksichtigung des Comptoneffekts - die 47,5-fache Dicke eines HgJ_2 -Detektors haben, um gleiche Absorption zu erreichen (Tab. 1). Beispiele für weitere Verbindungen, andere Energien und Geometrien sind in einigen Übersichtsartikeln angegeben^(44,45,49). Schließlich sei darauf hingewiesen, daß Halbleiterdetektoren wesentlich kleiner gebaut werden können als gasgefüllte Zähler, da die Dichte des Festkörpers um den Faktor 10^3 größer ist als die Gasdichte.

2.2.3 Bandabstand (E_{gap})

Die mittlere Energie W zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares ist größer als der Bandabstand, da auch ein Teil der eingestrahlten Energie durch Wechselwirkungsprozesse mit dem

T a b e l l e 1

Verbindung	Si	Ge	GaAs	NaJ	CdTe	HgJ ₂
Ordnungszahlen	14	32	31/33	11/53	48/52	80/53
Atomdichte [Atome/cm ³]	5.02·10 ²²	4.44·10 ²²	2.21·10 ²²	2.95·10 ²²	3.04·10 ²²	2.54·10 ²²
Dichte [g/cm ³]	2.34	5.35		3.7	6.1	6.3
Schwächungskoeffizient bei 100 keV [cm ⁻¹] (Photo+Compton)	0.4	2.5	1.2	6.0	8.9	19
Schwächungskoeffizient bei 1 MeV [cm ⁻¹] (Photo+Compton)	0.15	0.30	0.15	0.20	0.33	0.41
E _{gap} [eV]	1.12	0.74(77K)	1.4	7.3	1.47	2.13
Energie pro Elektron- Loch-Paar	3.62	2.98	4.2		4.46	4.15

Gitter absorbiert wird. Wegen der vielfältigen Möglichkeiten der Energieverlustmechanismen ist eine exakte Lösung für die Größe W schwierig. Die von Shockley⁽⁵⁰⁾ und Klein⁽⁵¹⁾ nach verschiedenen Modellen durchgeführten Berechnungen lassen sich in einer groben Näherungsformel

$$W \approx 3 E_{\text{gap}} \quad (7)$$

zusammenfassen. Diese Beziehung liefert übrigens für die meisten Materialien Werte, die mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmen⁽⁵¹⁾. Bei HgJ_2 (Bandabstand 2.13 eV; s. A I) liegen die veröffentlichten Paarbildungsenergien von 4.15 eV (s. A I) jedoch deutlich niedriger. Zum Vergleich sei darauf hingewiesen, daß bei Geatzählrohren 20 bis 30 eV zur Erzeugung eines Ionenpaares benötigt werden. Um eine im Vergleich zur eingestrahlten γ -Intensität große Anzahl Ladungsträgerpaare und damit eine gute Statistik und Auflösung zu bekommen, ist es vorteilhaft, Materialien mit kleinem Bandabstand zu wählen. Andererseits steigt aber mit geringer werdendem Bandabstand die Zahl der durch die thermische Generation entstehenden Ladungsträger. Da aber die Größe des thermischen Rauschens klein gegenüber dem von den absorbierten γ -Quanten erzeugten Ausgangssignal bleiben muß, ist bei gegebener Temperatur ein minimaler Bandabstand einzuhalten. Er sollte nicht unter 1.4 eV (Eigenleitungsladungsträgerkonzentration n_i bei RT: $5 \cdot 10^8 / \text{cm}^3$ ⁽⁵²⁾) betragen, wenn ein Detektorbetrieb bei Raum- bzw. Körpertemperatur vorgesehen ist.

2.2.4 μ i E-Produkt

Legt man an den Halbleiterdetektor eine Spannung an, so werden die durch die Absorption von γ -Strahlen erzeugten Elektron-Loch-Paare (s. auch Abb. 1) getrennt und zu den jeweiligen Elektroden gezogen. Dadurch entsteht am Arbeitswiderstand des Detektors als Ausgangssignal ein Spannungsimpuls. Die Zeit, die ein Elektron mit einer Drift-Beweglichkeit μ_n benötigt, um an die Elektroden des Kristalls mit der Dicke d und einem angelegten Feld E zu gelangen, beträgt

$$t_n = \frac{d - x}{\mu_n \cdot E} \quad (8a)$$

Hierbei ist x der Abstand (gemessen vom negativen Kontakt) des Ortes, an dem das Elektron erzeugt wurde. Für die Sammelzeit der Löcher gilt entsprechend

$$t_p = \frac{x}{\mu_p \cdot E}, \quad (8b)$$

so daß die Ladungsträger bei vollständiger Sammlung maximal nach einer Zeit

$$t_{\max} = \frac{d}{\mu_i \cdot E} \quad i = n, p \quad (8c)$$

zu den Elektroden gelangen.

Auf dem Wege zu den Kontakten geht bei realen Halbleitern ein Teil der Ladungsträger verloren (s. Abb. 1)⁺: Elektronen und Löcher können rekombinieren, wobei dieser Prozeß meistens über Rekombinationszentren abläuft. Sie können auch in Haftzentren eingefangen werden, aus denen sie je nach der Lage der Haftstellen in der Bandlücke nach kürzerer oder längerer Zeit wieder freigegeben werden. Hierdurch wird das Ausgangssignal verformt: Die Impulshöhe nimmt durch den Verlust von Ladungsträgern ab. Der zeitliche Verlauf wird durch die verzögerte Ladungsträgersammlung beeinflusst. Daher sollten die Konzentrationen von Rekombinationszentren und Haftstellen in den Kristallen möglichst gering sein. Ferner sollte die Zeit, die im Mittel bis zu einem Verlust eines Ladungsträgers vergeht, die sog. Ladungsträgerlebensdauer τ , groß im Vergleich zur Sammelzeit t (Gl. 8) sein. Dies bedeutet, daß die mittlere freie Weglänge s - auch Schubweg ge-

+) Die Prozesse, die bei nach dem Widerstands- oder Diodenprinzip arbeitenden Halbleiterdetektoren Verluste darstellen, werden bei anderen Detektoren zum Nachweis der Strahlung ausgenützt: Messung der durch die strahlende Rekombination entstehende Lumineszenz (Szintillationszähler). Messung der insgesamt an das Gitter abgegebenen Energie (Kalorimettermessung).

nannt - groß im Vergleich zur Kristalldicke sein sollte. In Materialien mit hohen Absorptionskoeffizienten, d.h. hoher Ordnungszahl kann daher der Schubweg entsprechend kürzer sein. Da für ihn

$$s = \mu \tau E \quad (9)$$

gilt, kann als Auswahlkriterium für ein Detektormaterial das Produkt aus Ladungsträgerbeweglichkeit, Lebensdauer und maximal anlegbarem elektrischem Feld dienen.

Die Ladungsträgerbeweglichkeiten in einem Material sind auch unter Vernachlässigung der Störstelleneinflüsse schwer zu berechnen. Sie werden im allgemeinen mit höherem Bandabstand einer Verbindung geringer⁽⁵³⁾. Abschätzungen für eine Reihe von Materialien sind bei Bube⁽⁵³⁾ und Armantrout et al⁽⁵⁴⁾ beschrieben. Experimentell bestimmte Werte geben nur Anhaltspunkte beim Vergleich von Substanzen, da sie meist mit einer Verbesserung der Kristallqualität gesteigert werden können. Um sowohl eine gute Elektronen- als auch Löcher-sammlung zu erreichen, sollten die Beweglichkeiten beider Ladungsträger gleich groß sein. Bei vielen Halbleitermaterialien sind jedoch große Unterschiede festzustellen^(53,54). Auch die Größe der Ladungsträgerlebensdauern, die auf Grund der physikalischen Eigenschaften des Materials nach oben begrenzt wird (Shockley-Roesbrock), wird oft um mehrere Größenordnungen durch Störstellen und Gitterdefekte herabgesetzt und hängt damit vom technologischen Entwicklungsstand ab.

Vielfach wird ein experimentell erreichbarer $\mu \tau$ -Grenzwert für ein Material abgeschätzt, indem durch Vergleich von Veröffentlichungen festgestellt wird, ob die in den letzten Jahren gemessenen $\mu \tau$ -Produkte einem Sättigungswert zustreben (s. z.B. 54).

Schließlich kann der Schubweg nach Gleichung (9) durch hohe angelegte Felder vergrößert werden. Hierzu ist es nötig, daß der Halbleiter hochohmig bzw. die Ladungsträgerkonzentration gering ist. Sie wird bei kleinen Eigenleitungs-ladungsträgerkonzentrationen (s. Abschn. 2.2.3) von der Anzahl der ionisierten Donatoren N_D und Akzeptoren N_A bzw. von ihrem Differenzbetrag $|N_D - N_A|$ bestimmt.

2.2.5 Züchtung, Präparation, Betrieb

Nach Abschnitt 2.2.4 hängen die elektrischen Eigenschaften eines Detektors in hohem Maße von der Konzentration der Fremdstörstellen, Eigenfehlstellen und Gitterdefekte im Kristallvolumen und an der Oberfläche und damit von der Kristallqualität und der Präparation ab. Viele Materialien besitzen jedoch physikalische und chemische Eigenschaften, die die Züchtung von Kristallen der erforderlichen Qualität, die Herstellung des Bauelementes und den stabilen Betrieb des Detektors erschweren oder manchmal unmöglich machen.

Züchtung

Hohe Dampfdruckunterschiede der Komponenten haben Unstöchiometrie und damit hohe Störstellendichten zur Folge. Hohe Züchtungstemperaturen bedingen erhöhte Verunreinigungen des Materials durch die Gefäßwände. Bei polymorphen Verbindungen muß eine Züchtungsmöglichkeit der Raumtemperaturmodifikation bestehen, um Gitterdefekte durch eine Strukturänderung (destruktive Phasenumwandlung) zu vermeiden.

Präparation

Bei der Präparation (Sägen, Polieren) ist die Gefahr groß, Kristalle mit geringer Härte zu beschädigen und mechanisch zu verspannen, wodurch Gitterdefekte entstehen. Kristalle mit Schichtengitter bekommen leicht Risse entlang den Spaltebenen oder spalten ganz. Die Handhabung von Kristallen, die hygroskopisch sind oder sich an Luft oder Licht zersetzen, wird sehr erschwert. Aggressivität gegenüber anderen Substanzen schränkt die Kontaktmaterialien ein.

Betrieb

Die Kristalle dürfen sich nicht beim Anlegen von Spannung und bei der Bestrahlung mit γ -Strahlen zersetzen. Das Detektormaterial darf selbst nicht radioaktiv sein.

Damit ein Material als γ -Detektor verwendet werden kann, ist eine Reihe weiterer bisher nicht genannter Bedingungen zu erfüllen, z.B.:

Wirtschaftlichkeit der Züchtungsmethode (z.B. Ziehgeschwindigkeiten $\geq 1\text{mm/Tag}$),

Reproduzierbarkeit der Züchtungs- und Herstellungsbedingungen,

Reproduzierbarkeit der γ -Spektren und Röntgenphotoströme,

Langzeitstabilität,

spezielle elektrische Eigenschaften (z.B. Zeitverhalten, Kennlinien, Verhalten der Kontakte),

Dotierungsmöglichkeiten zur Kompensation oder eventuell zur Herstellung von p-n-Übergängen.

Auf Grund der physikalischen und chemischen Eigenschaften ist es, wie die bisherige Erprobung von γ -Materialien jedoch zeigt, oftmals schwierig vorher abzuschätzen, ob ein Material alle diese Forderungen bei entsprechender technologischer Entwicklung erfüllen kann.

2.3 Verbindungen mit $47 \leq Z_{\text{max}} \leq 83$ und $1.4 \text{ eV} \leq E_{\text{gap}} \leq 3 \text{ eV}$

Für den Anwendungsbereich in der Röntgen- und γ -Spektroskopie, der von Si- und Ge-Detektoren nicht abgedeckt wird, kommen Materialien mit hohen Schwächungskoeffizienten, die den Detektorbetrieb bei Raumtemperatur zulassen, in Frage (Abschn. 1). Nach den Abschnitten 2.2.2 und 2.2.3 müssen sie (bei Verbindungen mindestens eine Komponente) Ordnungszahlen zwischen 47 und 83 und einen Bandabstand zwischen 1.4 eV und 3 eV haben. Von einer Betrachtung der ternären oder quaternären Halbleiter soll abgesehen werden, da durch ihre komplizierte Struktur und durch das Vorhandensein von mehr als zwei Atomsorten die Stöchiometrie- und Homogenitätsanforderungen im allgemeinen schwerer als bei binären Verbindungen zu erfüllen sind (s.z.B. 54). Elementhalbleiter gibt es nicht, die die oben genannten Voraussetzungen erfüllen, jedoch ca. 75 binäre Verbindungen⁽⁵⁵⁾ (Tab. 2). Sie sind, um den Vergleich mit den beiden schon als γ -Detektoren näher untersuchten Materialien CdTe und HgJ_2 zu erleichtern, in 3 Gruppen unterteilt:

- A: Verbindungen mit $Z_{\max}$ zwischen 47 und 56, deren Photoabsorptionskoeffizient vergleichbar ist mit dem von CdTe ($Z_{\max} = 52$)
- C: Verbindungen mit $Z_{\max}$ zwischen 77 und 83, deren Photoabsorptionskoeffizient vergleichbar ist mit dem von HgJ_2 ($Z_{\max} = 80$)
- B: Verbindungen mit $Z_{\max}$ zwischen 57 und 76, deren Photoabsorptionskoeffizient eine Zwischenstellung zwischen denen von CdTe und HgJ_2 einnimmt.

Bei dieser Einteilung ist in einer groben Näherung angenommen, daß nur die jeweils größte Ordnungszahl den Absorptionskoeffizienten bestimmt; die Dichte und der prozentuale Gewichtsanteil der beiden Atomsorten mit jeweils unterschiedlicher Ordnungszahl sind unberücksichtigt (s. Gl. 2 und 3).

2.3.1 Verbindungen mit $47 \leq Z_{\max} \leq 56$

Über die meisten Verbindungen dieser Gruppe sind relativ wenige Angaben zu finden. Eine Ausnahme stellen die III-V- und II-VI-Halbleiter, allenfalls das ionenleitende AgJ dar.

II-VI-Verbindungen

Von den II-VI-Verbindungen kommen CdTe, CdSe, CdS, CdO und ZnTe in Frage. Hiervon hat sich CdTe bisher als das für die Herstellung von γ -Detektoren am besten geeignete Material herausgestellt.⁺) Es besitzt von allen Substanzen mit hohen Absorptionskoeffizienten einen großen Entwicklungsvorsprung, da schon seit 1966 der Bau von CdTe- γ -Detektoren erprobt wird. Zudem sind an CdTe viele für die Grundlagenforschung interessante Messungen durchgeführt worden. Bei der Züchtung aus der Schmelze (Bridgman) entstehen Unstöchiometrien, da Cd und Te am Schmelzpunkt unterschiedlich hohe Dampfdrücke (0.7 bzw. 10^{-3} atm) haben. Meist werden daher die Kristalle

⁺) Einen Überblick über den Entwicklungsstand (Züchtung, Charakterisierung, Anwendung) von CdTe- γ -Detektoren geben die auf den CdTe-Symposien gehaltenen Vorträge^(58,59).

Tabelle 2A

Verbindung	Ordnungszahlen	Bandabstand gemessen an a)	Züchtungs- methoden bc)	Bemerkungen	Detektor	μ [cm ² /Vs]
CdO	48/8	1.2 P	Tr, Da	II-VI		
CdP	48/15	2.3 1.0 E				
CdS	48/16	2.0 E	J ₂ -Tr 850°C, Sub, Sm, Brid, Flux	II-VI	Det	$\mu_e = 200$
CdSe	48/34 48/34	1.8 E	J ₂ -Tr 850°C, Sub, Brid, Hydr	II-VI		$\mu_e = 650$ $\mu_h = 50$
InN	49/7	2.4	Da	III-V		
InP	49/15	1.4 E	LEC, GE, LPE, Tr, Sm-Lö T 1000°C	III-V		$\mu_e = 5000$ $\mu_h = 700$
InS	49/16	1.9 E	J ₂ -Tr, Da			
In ₂ S ₃	49/16	2.0 E	J ₂ -Tr 800°C	Mod		
SnS ₂	50/16	2.9 E	J ₂ -Tr 850°C, Sub			
BSb	5/51	2.6		III-V		
AlSb	13/51	1.6 E	THM, Brid, LPE, Sm, Sm-Lö	III-V		$\mu_e = 200^d) / 1200^e)$ $\mu_h = 200^d) / 700^e)$
SbSi	51/14	1.9 P				
Sb ₂ S ₃	51/16	1.7 E	Sm, Hydr			
BeTe	4/52	2.9				
Na ₂ Te	11/52	2.0 P				
Al ₂ Te ₃	13/52	2.5				
SiTe ₂	14/52	2.0 E				
Si ₂ Te ₃	14/52	2.0 E	Sub			
ZnTe	30/52	2.3 E	J ₂ /H ₂ -Tr 1000°C, Sm, Sub, Hydr	II-VI		$= 340^e)$ $= 110^e)$
GaTe	31/52	1.4 E	Sm			
Se ₃ Te	34/52	1.9				
PdTe ₂	46/52	1.8				
CdTe	48/52	1.5 E	J ₂ -Tr 850°C, Sub, THM, Brid	II-VI	Det	$\mu_e = 1000^e)$ $\mu_h = 80^e)$
CJ ₄	6/53	2.3 P				
GaJ ₂	32/53	1.5	Da, Hydr			
AsJ ₃	33/53	2.3 E				
AgJ	47/53	2.8	Sm, Lö, Gel	Ionen- leiter	Det	
SnJ ₂	50/53	2.4 P				
SnJ ₄	50/53	2.4 E				
SbJ ₃	51/53	2.2 E	Da, Sub			
Cs ₃ Sb	55/51	1.6 P				$\mu_e = 500^e)$ $\mu_h = 10^e)$

nach der Travelling-Heater-Methode bei niedrigeren Temperaturen gezüchtet. Dennoch werden - auch bei kompensiertem Material - nur spezifische Widerstände von 10^7 bis $10^9 \Omega \text{cm}$ ⁽⁶⁰⁾ erreicht. An die Detektoren werden Felder von $2 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$ angelegt. Die besten gemessenen $\mu\tau$ -Produkte liegen bei $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ für Elektronen bzw. $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ für Löcher ⁽⁵⁴⁾. Die experimentell bestimmte Energie W zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares beträgt 4.46 eV ⁽⁶¹⁾.

III-V-Verbindungen

Unter den III-V-Halbleitern weisen InN, BSb, AlSb und InP den geforderten Bandabstand auf. AlSb und InP haben hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten (Tab. 2 A). Die Züchtung von InN und BSb ist bisher kaum durchgeführt worden und scheint wenig aussichtsreich zu sein, da auch bei anderen III-V-Halbleitern mit N oder B (z.B. GaN) noch keine guten Züchtungserfolge erzielt werden konnten. AlSb greift die meisten Tiegelmateriale an. Ferner ist es hygroskopisch, so daß die Bearbeitung und Handhabung der Kristalle beeinträchtigt wird. Die Züchtung von InP wird durch den hohen Phosphordampfdruck erschwert. Die Kristalle, die bisher nach dem Liquid-Encapsulation-Verfahren hergestellt werden, weisen noch hohe Ladungsträgerkonzentrationen ($n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) auf und sind relativ niederohmig ($10^5 \Omega \text{cm}$).

Eine Züchtung nach der Travelling-Solvent-Methode ist erwägenswert, da auf Grund der niedrigeren Züchtungstemperaturen die Zahl der Defekte verringert werden kann (InP-Kristalle nach THM $n \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ⁽⁶²⁾). Bei anderen III-V-Halbleitern ließen sich mit diesem Verfahren hohe Kristallqualitäten erreichen ^(63,64), die bisher nur bei den für die γ -Spektroskopie zu dünnen Epitaxieschichten möglich waren. Auch für die Bauelementeherstellung und Charakterisierung liegen Erfahrungen von anderen III-V-Halbleitern (z.B. GaAs, GaP) vor.

Tabelle 2 B

Verbindung	Ordnungszahlen	Bandabstand a) gemessen an	Züchtungs- methoden b,c)	Bemerkungen	μ [cm ² /Vs]
Lo ₂ Se ₃	57/34	1.7 P			
Ce ₂ Se ₃	58/34	1.8 E			
Ce ₂ Te ₃	58/52	1.4 P			
Pr ₂ Se ₃	59/34	1.9 E			
Nd ₂ Se ₃	60/34	1.7 E			
Sm ₂ Se ₃	62/34	2.3 E			
Eu ₂ O ₃	63/8	1.7		Mod ^{f)}	
EuS	63/16	1.6 E	Sub 2000°C g) Sm		
EuSe	63/34	1.8 E	J ₂ -Tr 1700°C g) Sm		
EuTe	63/52	2.0 E	J ₂ -Tr 1700°C g) Sub, Sm		
GdN	64/7	1.5 E	Sub 1700°C		
Gd ₂ O ₃	64/8	1.4 P	HCl-Tr 1800°C		
DyN	66/7	2.1/ P			
		2.6			
DyS ₃	66/16	2.9 E			
HoN	67/7	1.9 P	Sub 1700°C		
HoC ₃	67/8	2.8 P			
ErN	68/7	2.4 P			
Er ₂ Se ₃	68/34	1.7 P			
HfS ₃	72/16	2.8 E			
HfS ₂	72/16	2.0/ E	J ₂ -Tr 900°C h)	Schichten ^{h)}	
		2.9			
HfSe	72/34	1.1/ E	J ₂ -Tr 900°C h)	Schichten ^{h)}	
		2.2			
TaN	73/7	2.3 P			
WO ₃	74/8	2.8 E	Tr, Sub 1400°C, Sm-Lö	viele Oxide	
WSe	74/34	1.6 E	Br ₂ /J ₂ -Tr 900°C h)	Schichten ^{h)}	$\mu_h = 100 e^2$
ReO ₃	75/8	2.3 E		met. Verh. a)	$\mu_h = 80 e^2$
OsS ₂	76/16	2.0 P			

Nomenklatur siehe Seite 23

T a b e l l e 2 C

Verbindung	Ordnungs- zahlen	Bandabstand ^{a)} eV gemessen an	Dichte g/cm ³ f)	Proteoleiter ^{i,k)}	Züchtungs- methoden b,c)	Modifikationen Gitter f,h,s)	Detektoren	μ [cm ² /Vs]	$\mu\tau$ [cm ² /V]	E [V/cm]	Spezifischer Widerstand [Ω cm]	sonst. Eigenschaften
HgO	80/ 8	2.5 P	11	x								Ionenleitung f) Zersetzung durch Licht
HgS	80/16	2.0 E	7.5	x	Da,Hydr,Hg-L8 Sm-L8	Mod	Det ^{q)}	$\mu_e < 15^0$ $\mu_h < 1^0$			10^9-10^p	
Hg ₂	80/53	2.1 E	6.3	xx	Sub,L8,Sm,Gel	Schicht Mod	Det	$\mu_h = 100$ $\mu_s = 4$	$\mu_h = 10^{-4}$ $\mu_s = 2 \times 10^{-5}$	10^5	$> 10^{13}$	siehe Tabelle 3
Hg ₂ J ₂	80/53	2.4 E	7.6		Sub	Schicht Mod						Zersetzung durch Licht
Tl ₂ O ₃	81/ 8	1.4 P 2.3	9	x								metallisches Verhalten v,l)
TlS	81/16	1.4 E		x								
TlJ	81/53	2.7 E	8.4	x	Gel		Det ^{r)}					Kationenleiter w)
PbO	82/ 8	2.8 E		x	Hydr, Sm, Da	Schicht Mod	Det ^{l)}	$\mu_e = 10^{-6} l$ $\mu_h = 10^{-8} l$ $\mu_s = 10^{-8} l$	$5 \times 10^4 l$			Aggressiv Schichten blättern ab
PbO ₂	82/ 8	2.0 P				Mod						
Pb ₃ O ₄	82/ 8	2.1 P				Mod						hohe Leitfähigkeit f)
Pb ₂ J ₂	82/53	2.3 E	6.1	xx	Da, Sm	Schicht ^{l)} Mod, Pol	Det ^{l)}	$\mu_h = 8^u$ $\mu_s = 2^u$	$\mu_e = 4 \times 10^{-7} m$ $\mu_h = 1 \times 10^{-7} m$	$3 \times 10^3 m$	$> 10^{12}$	Ionenleit., geringe Härte Zersetzung durch Licht l,w)
Bi ₂ O ₃	83/ 8	2.6 P	9.3			Mod						Bi ₂ M ₂ O ₇ :Szintillator Bi ₂ O ₃ :Ionenleitung
Bi ₂ S ₃	83/16	1.3 E	6.8	xx	THM, Brid, Sub	Schicht	Det ^{o)}	$\mu_h = 200^o$ $\mu_s = 1100$	$\mu_e = 2 \times 10^{-5} o$ $\mu_h = 10^{-7} o$	$2 \times 10^3 o$	10^6-9^o 10^o	kompl. Struktur o) S-Fehlstellen
BiBr ₃	83/35	2.7 P	5.7		Da	Mod Schicht						
BiJ ₃	83/53	1.7 E	5.7	xx	Da, Sm, Brid	Pol Schicht		$\mu_h = 680^o$ $\mu_s = 20^o$				Halbleiter s) Verfärbung durch Licht

Nomenklatur siehe Seite 23

Nomenklatur zu Tabelle 2 A,B,C

Symbole

E	: Messung des Bandabstandes an Einkristallen
P	: Messung des Bandabstandes an Polykristallen
x	: Verbindung zeigt Photoleitung
xx	: Verbindung zeigt sehr gute Photoleitung
Det	: Die Anwendung als Detektor wurde versucht
Mod	: Es existieren mehrere Modifikationen
Pol	: Es existieren Polytypen
Schicht	: Verbindung besitzt Schichtengitterstruktur

Züchtungsmethoden

Sm	: Schmelze
Brid	: Bridgman
Sm-Lö	: Schmelzlösung
LEC	: Liquid-Encapsulation
THM	: Travelling-Heater-Methode
TSM	: Travelling-Solvent-Methode
Da	: Dampfphase
Sub	: Sublimation
Tr	: Transportverfahren
GE	: Gasphasen-Epitaxie
Lö	: Lösung
Flux	: Flux
LPE	: Liquid-Phase-Epitaxie
Hydr	: Hydrothermalzüchtung
Gel	: Gel

Literatur

a : (55); b : (56); c : (57); d : (53); e : (54);
 f : (65); g : (66); h : (67); i : (68); k : (69);
 l : (70); m : (71); o : (42); p : (72); q : (14);
 r : (18); s : (73); t : (74); u : (75); v : (76);
 w : (77).

2.3.2 Verbindungen mit $57 \leq Z_{\max} \leq 76$ (Tab. 2 B)

Über die Verbindungen der zweiten Gruppe mit Ordnungszahlen $57 \leq Z_{\max} \leq 76$ sind wenig Daten zu finden. Lediglich die Europium--Hafnium- und Wolframverbindungen sind etwas näher untersucht worden: Europiumverbindungen haben hohe Schmelzpunkte. Verunreinigungen durch die Tiegelmateriellen, eine hohe Anzahl von Defekten und Nichtstöchiometrie sind die Folge. Selbst beim Jodtransportverfahren liegen die Züchtungstemperaturen über 1700°C ⁽⁶⁶⁾. HfS_2 , HfSe , WSe haben Schichtenstrukturen ⁽⁶⁷⁾. Dünne einkristalline Plättchen ließen sich durch Sublimation oder Jodtransportverfahren züchten. WSe weist Ladungsträgbeweglichkeiten ($\mu_e = 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_h = 80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) ⁽⁵⁴⁾ in der gleichen Größenordnung wie HgJ_2 auf.

2.3.3 Verbindungen mit $77 \leq Z_{\max} \leq 83$ (Tab. 2 C)

Die Entwicklung von Ir-, Pt-, und Au-Verbindungen zu technisch anwendbaren Halbleitern ist wegen der hohen Ausgangsmaterialpreise zu kostenaufwendig. Als Kation mit $Z_{\max} \geq 77$ kommen daher nur Hg, Tl, Pb und Bi in Frage. Sie bilden mit den Anionen J, Br, O und S z.T. Verbindungen mit passendem Bandabstand, die in Tab. 2 C aufgeführt sind. Da die Elektronegativitätsdifferenzen besonders bei den Oxiden und Bromiden relativ groß sind, haben sie z.T. starken ionischen Charakter ⁽⁵³⁾. Daher zeigen HgO ⁽⁶⁵⁾ und Bi_2O_3 ⁽⁶⁵⁾ und sogar die Jodide TlJ ⁽⁷⁷⁾ und -bei Temperaturen über 130°C - PbJ_2 ^(70,77) Ionenleitung. Die Leitfähigkeit von Tl_2O_3 ^(65,70,76) und Pb_3O_4 ⁽⁶⁵⁾ soll sogar der von Metallen gleichkommen. Fast alle Verbindungen dieser Gruppe - besonders HgJ_2 , PbJ_2 , Bi_2S_3 und BiJ_3 - sind als gute Photoleiter bekannt ^(68,69). Leider ist die Züchtung von Einkristallen hoher Qualität bei fast allen in Tab. 2 C aufgeführten Materialien durch die Existenz mehrerer Modifikationen oder Polytypen erschwert oder sogar unmöglich.

Bi_2O_3

Bi_2O_3 bildet fünf Modifikationen ⁽⁶⁵⁾. Interessanterweise läßt sich ein bei Raumtemperatur stabiles $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ durch

geringe Beigaben von Si, Ge, Fe, Zn oder anderen Metallen aus der Schmelze oder nach der Fluxmethode züchten (s. z.B. 78-80). Da diese ternären Verbindungen gute Szintillatoreigenschaften zeigen, werden sie bereits wegen ihres hohen Absorptionskoeffizienten als Ersatz von NaJ- und CsJ-Szintillationszählern getestet und eingesetzt⁽⁸¹⁾.

BiJ_3

Über BiJ_3 sind wenig Daten zu finden. Es tritt in zwei bestimmten polytypen Formen auf und bildet außerdem eine Reihe weiterer Strukturen mit Stapelfehlern⁽⁶⁵⁾. Über die Verfärbung der Kristalle unter Lichteinwirkung wird berichtet⁽⁷³⁾.

PbJ_2

Auch PbJ_2 zeigt wie BiJ_3 Polytypie^(73,74), sogar von einer Modifikationsänderung wird berichtet⁽⁶⁵⁾. Es zersetzt sich bei höheren Temperaturen unter Lichteinwirkung, so daß die Züchtung aus der Schmelze im Dunkeln erfolgen muß^(65,70). Mit PbJ_2 konnte Willig^(7,70,82-85) keine brauchbaren γ -Detektoren herstellen. Er führte dies vor allem auf die geringe Härte der Kristalle, auf ihre Schichtengitterstruktur und auf das geringe $\mu\tau$ -Produkt (10^{-8} bis 10^{-9} cm^2/V) zurück. Auch in einer neueren Arbeit sind geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten ($\mu_e = 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_h = 2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) und Lebensdauer ($\tau_e = 1 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, $\tau_h = 4.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$) angegeben⁽⁷¹⁾. Die angelegte Feldstärke betrug $3 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$ ⁽⁷¹⁾.

Pb-Oxide

Die Bleioxide weisen neben dem schon erwähnten ionischen Charakter hohe Eigenfehlstellendichten auf. Die in Tab. 2 C aufgeführten Oxide treten in mehreren Modifikationen auf, die z.T. Schichtengitterstrukturen besitzen. Die Bildung weiterer Oxide ist möglich (z.B. Pb_2O_5 , $\text{PbO}_{1.41}$ - $\text{PbO}_{1.54}$)⁽⁶⁵⁾. Die Verwendung von PbO als Detektor (7,70,83-85) war nicht erfolgreich.

Hg_2J_2 , HgO

Hg_2J_2 , das bei 70°C einen Umwandlungspunkt besitzt, zer-
setzt sich genau wie das ionenleitende HgO durch die Ein-
wirkung von Licht⁽⁶⁵⁾.

 HgS

HgS tritt in zwei Modifikationen auf. Aus der Dampfphase
lassen sich, wie auch eigene Versuche ergaben, nur Kristalle
bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes ($T_u = 344^\circ\text{C}$)
abscheiden⁽⁸⁶⁾. Die Raumtemperaturmodifikation wird daher
meist nach der Hydrothermalmethode^(57,87) oder aus Schmelz-
lösungen⁽⁵⁷⁾ gezüchtet, wobei zu befürchten ist, daß durch
den Einbau von Lösungsmittelatomen die Kristallqualität
herabgesetzt wird. Eine Züchtung aus Hg -Lösungen^(88,89)
ist möglich. Die Anwendung der Travelling-Solvent-Methode
ist deshalb erwägenswert.

 Bi_2S_3

Bi_2S_3 -Kristalle haben ein sehr kompliziertes Schichten-
gitter⁽⁴²⁾. Die Kristallstruktur und der hohe Schwefel-
dampfdruck bedingen hohe Fehlstellendichten. Die elektri-
schen Eigenschaften werden durch einen ferroelektrischen
Phasenübergang bei Raumtemperatur beeinflusst⁽⁴²⁾. Wald
et al⁽⁴²⁾ züchteten Bi_2S_3 wegen seines hohen Absorptions-
koeffizienten für die Anwendung als γ -Detektor: Das
kompensierte Material hatte einen spezifischen Widerstand
von 10^6 - $10^9 \Omega \text{ cm}$. Trotz relativ hoher Beweglichkeiten
($\mu_h = 1100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_e = 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) wurde nur ein μt -Pro-
dukt von $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$ für Löcher und $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$ für
Elektronen erreicht.

 HgJ_2

HgJ_2 tritt in mehreren Modifikationen (s. Abschn. 3.2) auf:



Die bei Raumtemperatur stabilen α - HgJ_2 -Kristalle können unterhalb des Umwandlungspunktes aus der Gasphase oder der Lösung gezüchtet werden. Sie besitzen ein leicht spaltbares Schichtengitter. HgJ_2 hat eine Härte von 2⁽⁶⁵⁾. Die Dampfdruckunterschiede von Hg und J_2 sind groß (Faktor 100) (Abschn. 3.6). HgJ_2 reagiert mit den meisten Metallen, löst sich in vielen organischen Lösungsmitteln und hat unter Vakuum hohe Abdampfzraten ($3 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \text{ s}$)⁽⁴⁶⁾. Die Beweglichkeiten und Lebensdauern von Löchern und Elektronen sind verschieden ($\mu_e = 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; $\mu_h = 4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ⁽⁷⁵⁾; $\tau_e = 100 \text{ ns}$; $\tau_h = 10 \text{ ns}$ ⁽⁹⁰⁾). HgJ_2 besitzt einen hohen spezifischen Widerstand ($> 10^{13} \Omega \text{ cm}$), wodurch das Anlegen hoher Felder ($E = 10^5 \text{ V/cm}$) möglich ist. Die experimentell bestimmte Paarbildungsenergie (4.15 eV)⁽⁴⁶⁾ ist in Relation zum Bandabstand (2.13 eV)⁽⁵⁵⁾ günstig. Weitere wichtige Daten über HgJ_2 sind im Anhang A I zusammengestellt.

2.3.4 Zusammenfassender Vergleich

Über eine Reihe von Materialien sind, wie oben geschildert, nur wenige Angaben zu finden. Selbst für die Messung der Bandabstände standen oftmals keine Einkristalle zur Verfügung⁽⁵⁵⁾ (Tab. 2 C, 4. Spalte). Um aus diesen Substanzen eine Auswahl zu treffen, sind daher zunächst weitere Messungen oder Berechnungen zur Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften durchzuführen. Da außerdem bei einer eventuellen Erprobung als γ -Detektor nicht nur das Züchtungsverfahren, sondern gleichzeitig auch alle für die Präparation und Charakterisierung nötigen Methoden entwickelt werden müßten, wäre hierzu ein größeres Arbeitsteam erforderlich. Daher kommen die relativ unbekannten Materialien für diese Arbeit nicht in Betracht.

Von den Verbindungen mit $Z_{\text{max}} \geq 77$ lassen sich allenfalls aus HgS , Bi_2S_3 und HgJ_2 Kristalle für γ -Detektoren züchten. Alle anderen Substanzen durchlaufen bei der Züchtung eine Phasenumwandlung, zeigen Polytypismus oder zersetzen sich. Auch wenn HgJ_2 sehr viele für die Züchtung und Herstellung von Bauelementen ungünstige Eigenschaften (s.oben)

besitzt, ist eine Züchtung von Kristallen mit besseren elektrischen Eigenschaften (größeres $\mu\tau$ -Produkt) leichter als bei HgS und Bi_2S_3 möglich. Hinzu kommt, daß viele zur Beschäftigung mit HgJ_2 nötige Kenntnisse durch die Grundlagenforschung bekannt sind.

Ein Vergleich von HgJ_2 mit CdTe und InP zeigt, daß sie alle auf Grund von Unstöchiometrie hohe Eigenfehlstellen-dichten besitzen. Dennoch lassen sich bei HgJ_2 wesentlich höhere spezifische Widerstände erreichen. Deswegen können an die HgJ_2 -Detektoren auch hohe elektrische Felder angelegt werden, so daß - trotz niedrigerer Ladungsträgerbeweglichkeiten von HgJ_2 - die gleichen $\mu\tau E$ -Produkte wie bei CdTe erreicht werden .

Die Ziehgeschwindigkeiten bei der Züchtung von CdTe und InP nach der Travelling-Solvent-Methode haben die gleiche Größenordnung wie die Wachstumsgeschwindigkeit von HgJ_2 -Kristallen bei der Sublimation (mm/Tag). Die Züchtungstemperaturen liegen bei HgJ_2 jedoch tiefer ($< 135^\circ\text{C}$).

Der größte Vorteil von HgJ_2 besteht darin, daß es in einem weiten Energiebereich einen höheren Schwächungskoeffizienten besitzt als CdTe und InP . Hierdurch können die Detektoren kleiner gebaut werden, so daß HgJ_2 für einen größeren Anwendungsbereich geeignet ist.

Vor Beginn unserer experimentellen Arbeit zeichnete sich außerdem ab, daß die bis dahin erreichten Detektoreigenschaften von HgJ_2 mit denen von CdTe vergleichbar waren. Da die Entwicklungszeit von HgJ_2 -Detektoren erst 1971 begonnen hat, boten sich noch viele Möglichkeiten an, mit neu- oder weiterentwickelten Züchtungsverfahren und mit zusätzlichen Materialuntersuchungen eine Verbesserung zu versuchen. Auf Grund der physikalischen Grundeigenschaften und der größeren Anwendungs- und Entwicklungsmöglichkeiten von HgJ_2 hielten wir es für richtig, im Rahmen dieser Arbeit mit dessen Züchtung und Untersuchung zu beginnen.

3. Züchtung und Präparation von HgJ_2 -Einkristallen

3.1 Heutige Aktivitäten auf dem Gebiet der HgJ_2 -Züchtung

Bereits im Jahre 1900 beschreibt Bordoux die Züchtung von α - und β - HgJ_2 -Kristallen aus Lösungen und von β - HgJ_2 -Kristallen durch Sublimation⁽⁹¹⁾. Seither sind viele Arbeiten über die Züchtung und Untersuchungen von HgJ_2 -Einkristallen erschienen (s. Anhang A II).

Die zur Zeit größte Arbeitsgruppe von Schieber et al (XXXIII)⁺ züchtet, nachdem sie eine Reihe von Lösungs- und Sublimationsverfahren propagiert hat, heute HgJ_2 nach einer speziellen Sublimationsmethode mit einem sich periodisch umkehrenden Temperaturgradienten (s. Abschn. 3.5.4). Dieses Züchtungsverfahren wurde zum ersten Mal für HgJ_2 von Scholz (XXXII a) ausprobiert. Er selbst hat im Augenblick seine Arbeiten weitgehend eingestellt. Die französischen Arbeitsgruppen unter Schwab und Siffert (XXXIV), die sich schon lange mit der Züchtung und Charakterisierung von HgJ_2 beschäftigen (s. Veröffentlichungen über die Messungen der Exzitonenspektren von Sieskind und Nikitine) züchten heute, wie auch die Arbeitsgruppe von Hassan et al (XXXV) HgJ_2 mit speziellen Gaszonensublimationsverfahren (s. Abschn. 3.5.2). Aus Lösungen hingegen scheidet Nicolau (XXXI) die Kristalle für γ -Detektoren ab. Neue Impulse für die Züchtung und Untersuchung von HgJ_2 sind von den bei einigen Arbeitsgruppen (XXII, XXXIII, XXXVI) laufenden Voruntersuchungen für die geplanten Weltraumexperimente mit HgJ_2 zu erwarten (s. a. Abschn. 3.6.5).

Ein ausführlicher historischer und aktueller Überblick über HgJ_2 -Arbeitsgruppen ihre Züchtungs- und Untersuchungsmethoden und ihre Veröffentlichungen ist im Anhang A II zu finden.

⁺) Nomenklatur siehe Anhang A II

3.2 Modifikationen von HgJ_2 und deren Kristallstruktur

Bei der Auswahl der Züchtungsmethoden für HgJ_2 -Kristalle und bei der Einstellung der Züchtungstemperaturen muß beachtet werden, daß HgJ_2 in mehreren Modifikationen auftritt. Es sollen daher zunächst die einzelnen Modifikationen mit gleichzeitiger Beschreibung ihrer Kristallstruktur und die Umwandlungspunkte angegeben werden. Die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften wurden bereits in Abschn. 2.3.3 beschrieben, bzw. sind in Anhang A I zusammengestellt.

rotes α - HgJ_2

Bei Raumtemperatur ist das rote α - HgJ_2 stabil. Es hat ein sonst nur noch bei γ - ZnCl_2 und γ - $\text{ZnBr}_2^{(211)}$ vorkommendes tetragonales Gitter (Abb. 3a). Die Gitterkonstanten sind

$$a = 4.361 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad c = 12.450 \text{ \AA} \quad (210)$$

Es besteht aus Schichten von HgJ_4 -Tetraedern, die über die Ecken miteinander verknüpft sind. Hierdurch ist nur jede zweite Tetraederlücke mit einem Hg-Atom besetzt. Die Tetraeder zweier übereinanderliegender Schichten sind jeweils um 90° gegeneinander verdreht. Die Stärke der van der Waals-Bindung zwischen diesen Schichten ist geringer als die der vorwiegend kovalenten Bindung innerhalb der Schichten. Dies manifestiert sich vor allem in der hervorragenden Spaltbarkeit nach (001) und der elastischen Anisotropie^(151,200) wie auch anderen anisotropen Eigenschaften (z.B. anisotrope Wachstumsgeschwindigkeiten (s. Abschn. 3.6.3), elektrische Anisotropie⁽⁷⁵⁾).

gelbes β - HgJ_2

Wie aus dem von uns gemessenen Phasendiagramm (Abb. 17, Abschn. 4.3.3) ersichtlich, wandelt sich das rote α - HgJ_2 in das gelbe β - HgJ_2 bei 135°C (Literaturwerte 127 - 138°C ; s. Anhang A I) um. β - HgJ_2 hat ein dem HgBr_2 bzw. HgCl_2 isotypes Schichtengitter mit orthorhombischer Struktur (Abb. 3 b).

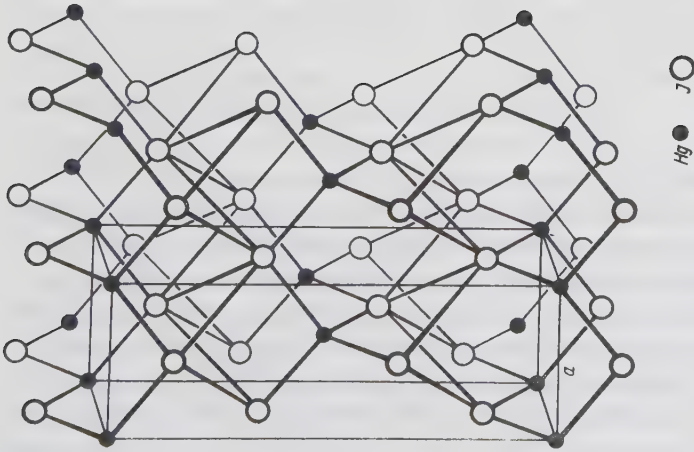


Abb. 3 a: Gitterstruktur des
roten α -HgJ₂

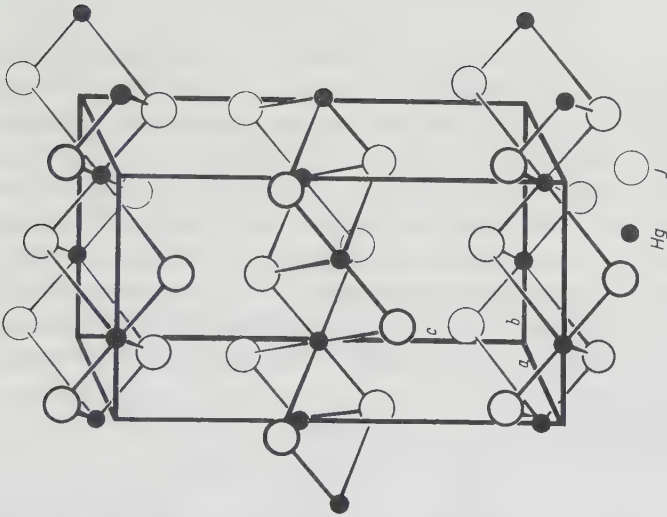


Abb. 3 b: Gitterstruktur des
gelben β -HgJ₂

Die Gitterkonstanten sind

$$a = 4.702 \text{ \AA}, \quad b = 7.432 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad c = 13.872 \text{ \AA} \quad (210)$$

Nach den Untersuchungen von Newkirk⁽⁹⁶⁾ geht bei der Umwandlung die (110)-Fläche des β -HgJ₂ in die (100)-Fläche des α -HgJ₂ über. Die [001]-Richtung bleibt erhalten. Während die Umwandlung der roten in die gelbe Modifikation vom Kristallinneren beginnt, läuft sie in umgekehrter Richtung vom Rande des Kristalles aus. Der Modifikationswechsel wird wegen der erheblichen Verzerrung des Gitters als destruktive Umwandlung beschrieben⁽²¹⁹⁾. HgJ₂-Einkristalle werden daher wegen der für γ -Detektoren erforderlichen hohen Kristallqualitäten nur unterhalb des Umwandlungspunktes gezüchtet.

orange Modifikation

Mehrfach wird eine metastabile orange Modifikation beschrieben, die eventuell bei der Züchtung von α -HgJ₂ eine Rolle spielen könnte. Die Angaben hierüber sind jedoch sehr widersprüchlich. Sie soll nach Mikhail⁽¹⁰⁵⁾ im Bereich von 15-135°C existieren, sich aber bei mechanischen Verspannungen oder über 60°C irreversibel^(99,105) in die α -Modifikation umwandeln. Dies würde bedeuten, daß bei der direkten Züchtung von roten α -HgJ₂ kein Modifikationswechsel in das orange HgJ₂ stattfinden kann. Andere Autoren behaupten, daß die orange Modifikation zwischen 120°C und 127°C^(151,194,219) bzw. zwischen 107°C und 127°C⁽¹⁴¹⁾ existiere, dennoch aber die Züchtung bis 127°C möglich wäre, weil die Phasenumwandlung pseudomorph und nicht destruktiv ist. Rotes HgJ₂ und oranges HgJ₂ haben beide ein tetragonales Gitter. Die Schichten sind wieder durch J-J-Kontakte verknüpft, wobei statt der einzelnen HgJ₄-Tetraeder erst HgJ₁₀-Gruppen aus den HgJ₄-Tetraedern gebildet werden. Die Gitterkonstanten sind daher doppelt so groß wie die der roten Modifikation⁽²¹²⁾. Andere Werte⁽²¹⁰⁾ konnten bis heute mit keiner Struktur gedeutet werden.

weitere Farb- und Modifikationsänderungen

Erhitzt man das gelbe β - HgJ_2 auf über 180°C , so verfärbt es sich kontinuierlich nach orange, um am Schmelzpunkt (251°C s. Abschn. 4.3) in eine dunkelrote Flüssigkeit überzugehen. Ein Modifikationswechsel soll mit der orange-Färbung nicht einhergehen⁽²²⁰⁾. Auch die Verfärbung des roten α - HgJ_2 bei tiefen Temperaturen zu gelben Kristallen dürfte nicht auf eine Phasenumwandlung zurückzuführen sein, sondern lediglich auf die Vergrößerung des Bandabstandes (2.3 eV bei 77°K)⁽⁹⁷⁾, so daß α - HgJ_2 -Einkristalle zerstörungsfrei für Messungen auf tiefe Temperaturen abgekühlt werden können (s. Abschn. 4.5). Über die Existenz einer weiteren hexagonalen grünen Modifikation wird von Ruzicka⁽¹¹⁸⁾ berichtet. Da sie erst bei Drücken über $70\text{--}80\text{ kbar}$ gefunden wird, ist sie im Rahmen dieser Arbeit uninteressant.

Hg_2J_2

Zuletzt soll noch bemerkt werden, daß Quecksilber mit Jod auch Hg_2J_2 bilden kann. Es ist bei Raumtemperatur gelb und wandelt sich in eine rote Modifikation bei ca. 70°C um. Durch Lichtzersetzung wird es schwarz, bei höheren Temperaturen zerfällt es vollständig in HgJ_2 und Hg -Dampf⁽⁶⁵⁾.

3.3 Materialvorbereitung

3.3.1 Synthese

Während das von den uns bekannten Firmen angebotene HgJ_2 -Pulver nur eine Reinheit von $99\text{--}99,5\%$ hat, werden die Elemente Jod und Quecksilber mit wesentlich geringerer Verunreinigungskonzentration geliefert. Somit bestehen grundsätzlich die zwei Möglichkeiten, das gekaufte HgJ_2 -Pulver mehrfachen und zeitaufwendigen Reinigungsprozessen zu unterwerfen oder HgJ_2 selbst zu synthetisieren und gegebenenfalls noch nachzureinigen. Die Arbeitsgruppen XXI, XXXII, XXXIII verwenden kommerzielles HgJ_2 -Pulver, von den Arbeitsgruppen XXXI, XXXIV wird Hg und J synthetisiert⁽²⁰³⁾.

Meßergebnisse von chemischen Analysen^(165,167) und TSC-Messungen^{+) (203)} zeigen aber, daß das kommerzielle, nachgereinigte HgJ_2 eine höhere Gesamtstörstellenkonzentration aufweist als das synthetisierte⁽¹⁶⁷⁾ (s. Abschn. 4.1). Daher wurde bei uns Hg (7N) und J_2 (5N) von der Fa. Merck (Garantiescheinangabe s. Tab. 4) gekauft und zu HgJ_2 synthetisiert.

Da beim Abpumpen der Ampullen ein Verlust von Jod wegen seines hohen Dampfdrucks (s. Anhang A I) zu erwarten ist (s. auch Abschn. 4.3), wurde meist ein leichter Jodüberschuß (bis fünf Gewichtsprozent) eingewogen. Zusätzlich wurde das Quecksilber auf das Jod geschichtet, so daß das verdampfende Jod teilweise unter Bildung von Hg_2J_2 und HgJ_2 absorbiert wurde. Die Ampullen wurden je nach dem späteren Verwendungszweck nach dem Abpumpen mit einem Restgasdruck von 10^{-5} Torr oder mit einer Argonschutzgasfüllung (500 Torr) abgeschmolzen. In einem waagerechten Rohrofen wurden die Ampullen langsam (1/2-2 Tage) aufgeheizt und mindestens zwei Tage bei $T = 270^\circ\text{C}$ zur guten Durchmischung und vollständigen Reaktion gelassen.

Das synthetisierte Material war je nach der Zusammensetzung leuchtend rot, bei erheblichem Jod- oder Quecksilberüberschuß dunkelrot mit schwarzen Ausscheidungen. Bei den in letzter Zeit durchgeführten Versuchen wurden absichtlich hohe Jodüberschüsse (5 %) eingewogen. Vor Züchtungsbeginn wurden die Ampullen mit dem synthetisierten und pulverisierten Material zur Stöchiometrieeinstellung längere Zeit abgepumpt. Eine ähnliche "Jodbehandlung" führte die Arbeitsgruppe XXXIII^(158,162,175) durch, die das nachgereinigte HgJ_2 im Joddampf sublimierte und anschließend die Ampullen längere Zeit evakuierten.

Andere Methoden zur Synthese wurden nicht ausprobiert. Hierbei wäre in erster Linie an eine Gas-Synthese zu denken, beispielsweise als Transportreaktion $\text{Hg} + \text{J}_2 \rightarrow \text{HgJ}_2$ oder $2 \text{Hg} + \text{J}_2 \rightarrow 2 \text{HgJ}_2$. Da Quecksilber und Jod unterhalb des Umwandlungspunktes kaum merklich reagieren, ist eine

^{+) TSC: Thermally Stimulated Conductivity}

Synthese bei gleichzeitiger Züchtung ausgeschlossen.

3.3.2 Reinigung des Ausgangsmaterials

Da das selbstsynthetisierte HgJ_2 schon einen hohen Reinheitsgrad aufweist (s. Tab.4), wurde es meist unmittelbar zur Züchtung verwendet. Eine Reihe von Ampullen wurde jedoch nachträglichen Reinigungsschritten unterworfen, um die Wirkung der verschiedenen Verfahren zu untersuchen (s. Abschn. 4.1) und um für eine spätere Verbesserung des Materials geeignete Prozeßschritte zu beherrschen.

Reinigung mit Hilfe von Lösungsmitteln

In der Literatur⁽⁶⁵⁾ sind eine Reihe von Verfahren angegeben, bei denen eine HgJ_2 -Lösung hergestellt und durch das Verdampfen des Lösungsmittels eine Reinigungswirkung erzielt wurde. Von Schieber et al^(164,165) wurden eine $\text{HgJ}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ oder $\text{HgJ}_2\text{-CH}_3\text{J}$ -Lösung in einer Soxhletapparatur einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen. Nicolau ließ vor der eigentlichen Lösungszüchtung eine $\text{HgJ}_2\text{-NH}_4\text{J}$ -Lösung mehrfach rekristallisieren⁽¹³⁷⁾.

Auf die genannten Reinigungsverfahren wurde bei uns verzichtet, da mit ihnen - wie Analysen von Schieber et al⁽¹⁶⁵⁾ zeigten - keine hohen Reinigungswirkungen erzielt wurden und sogar auf Grund der Farbe des HgJ_2 -Materials eine Verunreinigung durch die Lösungsmittel nicht ausgeschlossen werden konnte⁽¹⁶⁵⁾.

Gerichtetes Erstarren und Zonenschmelzen

Bei der Reinigung durch gerichtetes Erstarren und Zonenschmelzen werden die unterschiedlichen Löslichkeiten der betreffenden Verunreinigungen in der festen und flüssigen Phase ausgenutzt. Die wiederholte Zonenreinigung von HgJ_2 wird in mehreren Labors durchgeführt^(164,165,194).

Auch von uns wurde ein Teil der synthetisierten HgJ_2 -Barren nach diesem Verfahren nachgereinigt. Hierzu mußte das Material in der Ampulle zunächst mehrfach durch gerichtetes Erstarren in einem vertikalen Ofen oder durch Aufschmelzen

mit einem Brenner kompaktiert werden, damit die flüssige Zone später nicht abriß. Da die Dichte des flüssigen Quecksilberjodids größer ist als die des festen (s. Anhang A I), wurden die Ampullen in einer senkrechten Anordnung von oben nach unten durch die Ringheizer gezogen. Bei umgekehrter Ziehrichtung oder bei waagerechten Ziehapparaturen platzten die Ampullen meist nach einigen Zügen. Da das flüssige Quecksilberjodid wegen seines hohen Dampfdruckes am Schmelzpunkt (100 Torr) leicht verdampfte, wurde der Raum in der Ampulle über dem Material möglichst klein gehalten. Zusätzlich mußte ein Argondruck von 800 Torr eingestellt werden und die Ziehgeschwindigkeit zunächst so hoch gewählt werden (mm bis cm/Min.), daß keine Zonensublimation eintrat. War der Anfang des Barrens erstarrt, konnte die Ziehgeschwindigkeit wieder herabgesetzt werden (cm/Std.). Nach mehrfachen Zügen wurden die Enden des Materials abgetrennt und der mittlere Teil der Barren weiterverwendet. Auf Grund der Nachweisgrenzen der spektrochemischen und massenspektrometrischen Analysen ließ sich bei den aus dem zonengereinigten Material gezüchteten Kristallen kein höherer Reinheitsgrad feststellen (s. Abschn. 4.1, Tab. 4).

In einer neueren Veröffentlichung⁽¹⁷⁵⁾ wurde beschrieben, daß mehrfaches Aufschmelzen und Erstarrenlassen der HgJ_2 -Barren durchgeführt wurde. Die hierbei gebildeten schwarzen Rückstände an der Oberfläche wurden von den Autoren als metallisches Quecksilber gedeutet, obwohl nach unseren Erfahrungen auch Ausscheidungen von Graphit, Jod und Hg_2J_2 schwarz sind.

Reinigung durch Sublimation

Der am meisten für HgJ_2 angewandte Reinigungsprozeß ist die Sublimation^(119,131, 2132,164,165,194,205). Hierbei wird die Reinigungswirkung dadurch erreicht, daß alle schwer verdampfenden Substanzen sich im Nährmaterial anreichern. Außerdem lassen sich zusätzlich sehr leichtflüchtige Stoffe durch permanentes Abpumpen beseitigen. Am effektiv-

sten dürfte daher eine Anordnung sein, bei der ein langes Rohr mit mehreren Verengungen zum Abschmelzen an eine Vakuumanlage angeschlossen ist. Das Material wird von Kammer zu Kammer sublimiert, wobei jedesmal der mit Verunreinigungen angereicherte Rest übriggelassen wird. Durch das Abschmelzen an den Verengungen wird eine Rücksublimation verhindert.

Wegen des bei diesem Prozeß entstehenden erheblichen und schwer abschätzbaren Jodverlustes (s. Abschn. 3.6.2) wurde bei uns eine Zonensublimationsreinigung mit geschlossenen Ampullendurchgeführt, die durch Ringheizer (Temperatur ca. 170°C) mit einer Geschwindigkeit von 3.5 cm/Tag gezogen wurden. Die jeweils nicht sublimierten Reststücke, auf denen sich krümelige schwarze Abscheidungen gebildet hatten, hatten eine stumpfe dunkelrote Farbe. Bei sehr hohen Hg-Überschüssen (Sublimation von Hg_2J_2) blieb metallisch glänzendes Hg zurück.

Bei vielen Züchtungen wurde außerdem Material aus vorherigen Sublimationszüchtungsversuchen verwendet. Hierbei wurden jeweils nur die polykristallinen sublimierten Stücke genommen, nicht jedoch Reste der Nährsubstanz.

Da schon das synthetisierte Ausgangsmaterial vor der Reinigung nur sehr geringe Verunreinigungskonzentrationen aufwies, war die Wirkung der Reinigungssublimation mit Analysen nicht mehr nachweisbar (s. Abschn. 4.1).

3.4 Züchtung aus der Schmelze

HgJ_2 wurde bisher nur von Chepur aus der Schmelze gezogen, wobei ein Nachheizofen für eine langsame Abkühlung im Bereich des Phasenüberganges von $\beta\text{-HgJ}_2$ nach $\alpha\text{-HgJ}_2$ sorgte, damit die Rißbildung und Zerstörung der Kristalle möglichst gering blieb⁽⁹⁵⁾. Um $\alpha\text{-HgJ}_2$ direkt aus der Schmelze ziehen zu können, ist eine Verschiebung des Umwandlungspunktes bis zum Schmelzpunkt oder eine Erniedrigung des Schmelzpunktes nötig. Mit einer Druckerhöhung jedoch läßt sich die Umwandlungstemperatur nur bis auf 180°C bei 5 kbar verschieben⁽⁶⁵⁾, wobei gleichzeitig auch eine

Erhöhung des Schmelzpunktes auftritt. Die Schmelzpunkt-erniedrigung konnte insofern erreicht werden, als es uns erstmals gelang, HgJ_2 aus einer Schmelzlösung, die aus flüssigem Jod bestand, zu züchten. Hierüber wird bei den Lösungszüchtungen in Abschn. 3.7.2 berichtet.

3.5 Sublimationszüchtungen:

Beschreibung der Methoden und der gezüchteten Kristalle

Das polykristalline Ausgangsmaterial wird bei Sublimationszüchtungen durch Anlegen eines Temperaturgradienten über den Züchtungsraum im heißeren Teil der Ampulle verdampft und im kühleren Teil kondensiert. Der Materialtransport in der mobilen Gasphase kann durch Diffusion, Konvektion oder Strömung in einem inerten Trägergas erfolgen.

Im folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit mit verschiedenen Anordnungen durchgeführten HgJ_2 -Sublimationszüchtungsversuche und ihre Ergebnisse beschrieben. Zum Vergleich sind zusätzlich die Verfahren angegeben, nach denen andere Labors HgJ_2 -Kristalle züchten.

Als Ausgangsmaterial wurde das von uns synthetisierte, bisweilen nachgereinigte HgJ_2 in Form von kleinen polykristallinen Stücken ($10\text{-}10^3 \text{ mm}^3$) verwendet. Es wurde in die gründlich gereinigten Quarzampullen gefüllt, die anschließend bei einem Restgasdruck von 10^{-5} Torr abgeschmolzen wurden. In einigen Fällen wurden Synthese und Züchtung in der gleichen Ampulle vorgenommen, ohne diese zu öffnen.

3.5.1 Sublimation in statischen Temperaturgradienten

Für die Züchtung mit feststehenden, d.h. statischen Temperaturgradienten wurden horizontale Zwei- oder Mehrzonenöfen verwendet. Die Temperatur auf der Nährsubstanzseite wurde stets unterhalb des Umwandlungspunktes eingestellt. Das größte Problem war, die Anzahl der durch spontane Keimbildung entstehenden Keime klein zu halten. Daher wurde die Temperatur des Wachstumsraums nach dem sorgfältigen

Ausheizen zur Entfernung aller Keime langsam abgesenkt, bis sich nur einige wenige Keime bildeten. Bei einigen Versuchen wurde der Wachstumsraum nicht auf annähernd gleicher Temperatur gehalten sondern einem örtlichen Temperaturgefälle ausgesetzt. Trotz mehrfachem Nachregeln während der Versuche und zahlreichen Variationen der Temperaturgradienten ($1^{\circ}\text{C} \leq T(\text{Quelle}) - T(\text{Wachstumsraum}) \leq 40^{\circ}\text{C}$) konnten entweder nur sehr kleine Einkristalle in Millimeter-Größe oder größere miteinander verwachsene Kristalle gezüchtet werden. Wenn die Ampulle mit Argon als Inertgas mit Drücken oberhalb des Dampfdrucks von HgJ_2 gefüllt wurde, so wurde der Materialtransport drastisch herabgesetzt oder unterbunden. Wurde Argon als Trägergas langsam durch offene Ampullen im statischen Temperaturgradient geleitet, wuchsen viele sehr dünne ($< 100 \mu$) Kristalle von einigen Millimetern Kantenlänge.

Nach diesen Versuchen scheint die HgJ_2 -Züchtung nur in bewegten Gradienten sinnvoll, zumal auch von anderen Labors bisher nur die Züchtung kleinerer Einkristalle in statischen Temperaturgradienten möglich war^(7,44,132,136,165,167).

3.5.2 Sublimation mit glockenförmigen bewegten Temperaturgradienten

geschlossene Ampulle

Für die Sublimation mit glockenförmigen Temperaturgradienten wurden vertikale Dreizonenöfen verwendet mit einem in Abb. 4 gezeigten Temperaturverlauf. Die Temperatur des HgJ_2 -Vorrats ($90^{\circ}\text{C} \leq T < 127^{\circ}\text{C}$) wurde immer unterhalb, die Temperatur der Gaszone ($120^{\circ}\text{C} < T < 170^{\circ}\text{C}$) bei einigen Versuchen auch oberhalb des Umwandlungspunktes eingestellt. Die Temperaturdifferenz von der unteren warmen zur oberen kälteren Zone wurde zwischen 4 und 60 K variiert. Der Temperaturgradient wurde relativ zur Ampulle mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 mm/Tag durch Bewegung der Öfen verschoben. Zur radialen Temperaturhomogenisierung wurden bei einigen Versuchen die Ampullen zusätzlich um ihre Achse gedreht.

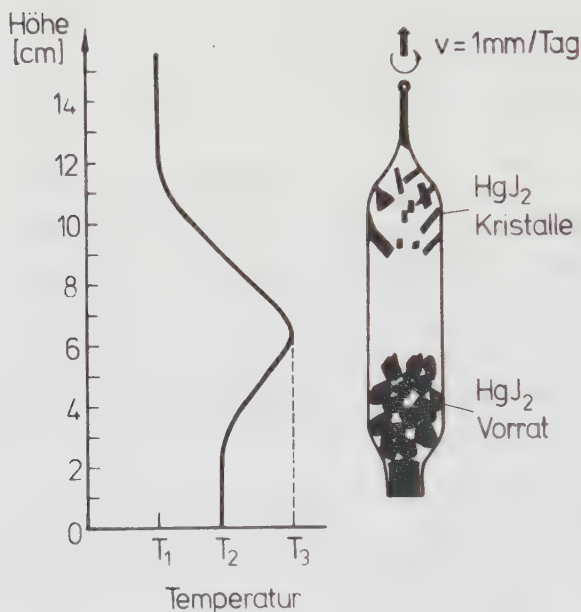


Abb. 4: Temperaturverlauf und Ampulle für die HgJ_2 -Sublimationszüchtung (bewegter glockenförmiger Gradient und geschlossene Ampulle)

Bei der Züchtung wurde das Material vom Vorrat durch die Gaszone zum oberen Ende der Ampulle transportiert. Die ersten $\alpha\text{-HgJ}_2$ -, vereinzelt auch gelbe $\beta\text{-HgJ}_2$ -Keime bildeten sich kurz unterhalb der Spitze. Die Kristalle wuchsen von der Außenwand in das Innere der Ampulle. Bevor sie zu polykristallinen Stücken zusammenwachsen konnten, hatte sich meist der Gradient auf Grund der eingestellten Ziehgeschwindigkeit so weit verschoben, daß sich neue Keime weiter unten an der Ampullenwand bilden konnten. Relativ zur Ofenbewegung dampfte so wenig vom HgJ_2 -Vorrat ab, daß er

schließlich durch die mittlere Zone durchgezogen wurde, und der Versuch abgebrochen werden mußte. Diese Erscheinung war, als die gesamte Züchtungsanordnung (Ofen und Ampulle) um 180° gedreht wurde (Sublimation nach unten, d.h. in Richtung der Schwerkraft), wobei allerdings die Temperaturen bis zu 20 K ($T_{\max}=190^\circ\text{C}$) höher als üblich lagen, erst bei 30-facher Ziehgeschwindigkeit zu beobachten.

Geringe Überschüsse von Jod konnten in der Spitze der Ampulle kondensieren, größere Mengen freien Jods, die durch Violettfärbung sichtbar waren, setzten den Materialtransport von HgJ_2 herab oder unterbanden ihn völlig. Bei höheren Hg-Überschüssen bildeten sich neben den roten HgJ_2 -Kristallen gelblich schwarze HgJ_2 -Kristalle. Das Wachstum war im Vergleich zu anderen Züchtungen gestört.

Bei normalen Versuchsbedingungen, d.h. mit nicht deutlich erkennbaren Überschüssen einer Komponente, wuchsen die Kristalle meist in makroskopischen Stufen, wodurch Hohlräume gebildet wurden (Seite 46 Abb. 5 links). Die Kanten der Kristalle standen alle senkrecht aufeinander. Die großen spiegelnden Flächen (bis zu $10 \times 10 \text{ mm}$), die keinerlei Stufen aufwiesen, waren fast immer senkrecht zur c-Achse orientiert, sehr selten parallel zur c-Achse (Seite 46 Abb. 5 rechts). Wegen ihrer hohen Perfektion eigneten sie sich ohne jegliche Vorbehandlung besonders gut für optische Messungen (s. Abschn. 4.5). Die Züchtung von Einkristallen mit größeren Volumina ($> 0.2 \text{ cm}^3$) konnte nicht erreicht werden. Bei Züchtungen oberhalb des Umwandlungspunktes zeigten die Kristalle einen rautenförmigen Habitus. Aus einem großen polykristallinen Stück konnten Kristalle mit dipyramidalem Habitus herauspräpariert werden, an denen optische Messungen (s. Abschn. 4.5.3) durchgeführt wurden. Mit dem oben geschilderten Gaszonensublimationsverfahren - gelegentlich auch in horizontaler Anordnung - wurden auch in anderen Labors nur kleine Kristalle gezüchtet (106, 119, 165, 167).

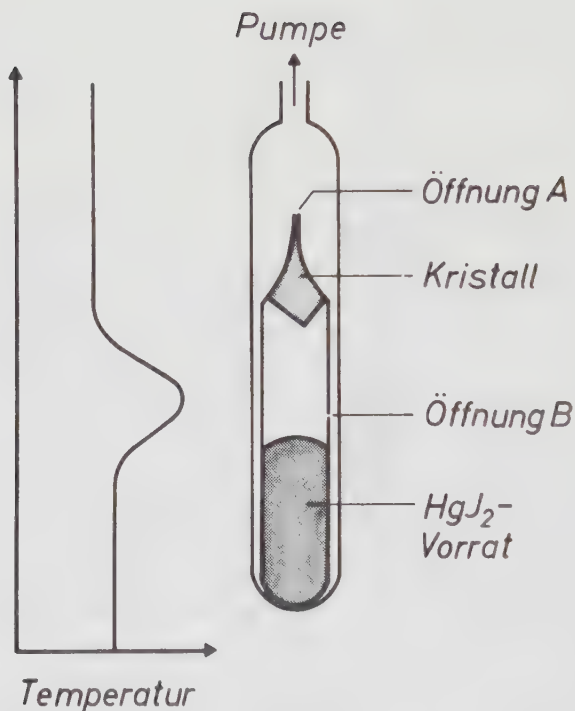


Abb. 6 : Temperaturverlauf und Ampulle
für die HgJ_2 -Sublimationszüchtung
(bewegter glockenförmiger Gradient und
halboffene Ampulle)

halboffene Ampulle

Bei einer Variante des bisher geschilderten Gaszonenverfahrens mit geschlossener Ampulle wird eine Ampulle mit kleinen Öffnungen (s. Abb. 6) verwendet, die in einem Schutzrohr mit angeflanschem Pumpstand steckt und während der gesamten Züchtung evakuiert wird.

Dieses Verfahren wurde ursprünglich von Neuhaus und Recker für die Züchtung von CuCl entwickelt⁽²²¹⁾, und Schwab

(XXXIV) konnte hiermit HgJ_2 -Kristalle von mehreren Zentimeter Länge züchten⁽¹⁹⁴⁾. Eigene Versuche, die eingestellt wurden, als sich mit den einfachen bewegten Gradienten (s. unten) bessere Kristallzüchtungserfolge einstellten, zeigten, daß durch die Verwendung der Öffnung A (s. Abb. 6) sich viel leichter ein Keim in der Spitze bilden konnte. Dieser sublimierte, sobald er das Loch verschlossen hatte, jedoch wieder nach oben ab, und zusätzlich erhöhte sich in der Ampulle wieder die Keimbildungswahrscheinlichkeit. Ferner war die reproduzierbare Kalibrierung der Öffnung B - wie auch von Schwab berichtet⁽²²²⁾ - problematisch, da bei zu großen Lochdurchmessern oder bei ineinander gesteckten Ampullenhälften zu viel HgJ_2 in den Außenraum verdampfte und abgepumpt wurde.

Auch von Hassan et al (XXXV) wurden Kristalle in ineinandergesteckten Ampullen, die sich in einem Schutzrohr befanden, gezüchtet. Während der Züchtung wurde jedoch das Ventil zur Pumpe geschlossen. Bei Verwendung sehr steiler Temperaturgradienten ($40/120/105^\circ\text{C}$) gelang es, Kristalle mit einem Durchmesser von 0.8 cm und mehreren Zentimetern Länge zu züchten⁽²⁰⁵⁾.

3.5.3 Sublimation mit einfachen bewegten Temperaturgradienten

Die besten Züchtungserfolge konnten im Rahmen dieser Arbeit mit der in Abb. 7 gezeigten Anordnung erreicht werden. Es wurde die Züchtungsampulle aus einem auf konstanter Temperatur ($T = 115^\circ\text{C}$ $\Delta T < 0.5^\circ\text{C}$) gehaltenen Ölbad mit Ziehgeschwindigkeiten von 1-2 mm/Tag herausgezogen. Der Temperaturgradient betrug 14 K/cm. Die Ampulle (s. Abb. 7) hatte zur Keimauswahl eine Spitze und einen engen Hals. Der eigentliche Wachstumsraum war stark aufgeweitet, damit die Kristalle ohne Berührung der Wände wachsen konnten.

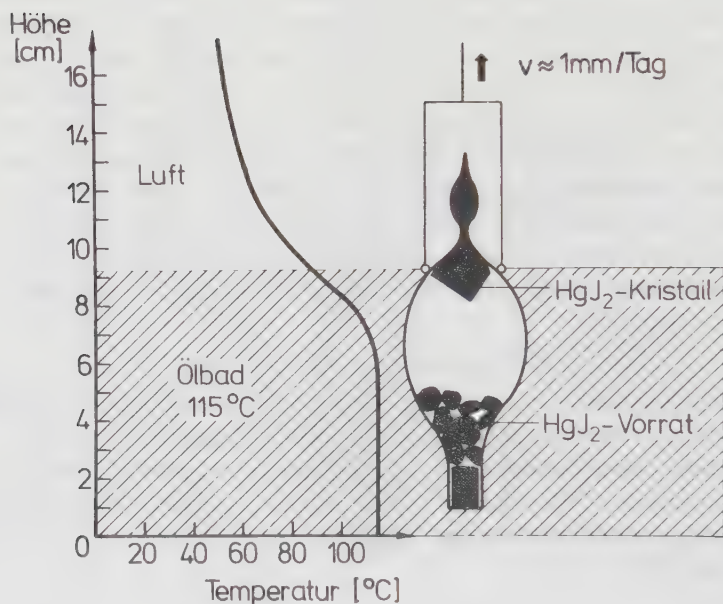


Abb. 7: Temperaturverlauf und Ampulle
für die HgJ_2 -Sublimationszüchtung
(bewegter einfacher Gradient)

Bei unseren Versuchen beobachteten wir, daß die Keimbildung definiert in der Spitze einsetzte. Nur bei nicht sorgfältig von Keimen freigeheizten Ampullen und bei kleineren Temperaturgradienten trat auch ein Kristallwachstum weiter unten auf (Abb. 8a). Hatten die in der Spitze wachsenden Kristalle rechtwinklige Kanten (s. Abb. 8a, 8b), so war bei guter Keimauswahl durch die Verengung das Wachstum eines Einkristalls (s. Abb. 8c), bei fehlender Keimauswahl die Bildung mehrerer großer Kristalle (s. Abb. 8b) zu erwarten. War dendritisches Wachstum in der Spitze zu beobachten, so war die Bildung von größeren Kristallen

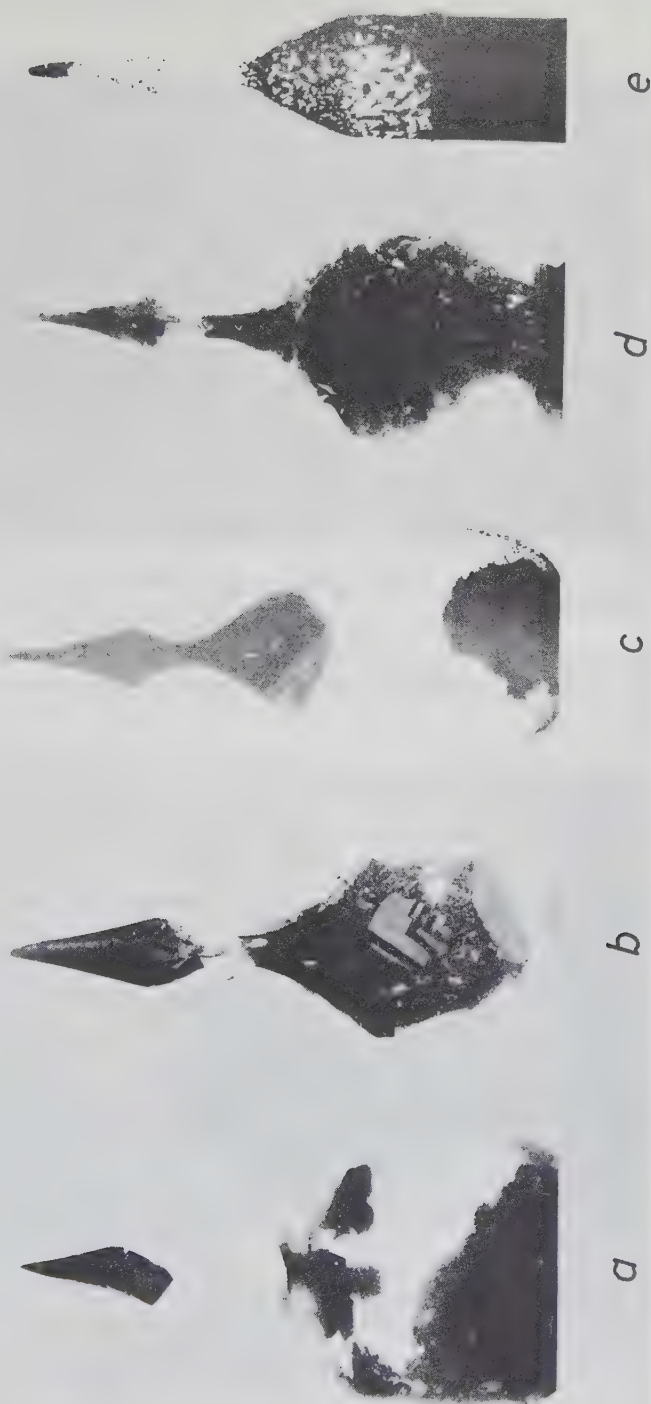


Abb. 8: Sublimation nach Methode Abb. 7 (einfacher, bewegter Gradient)
Nähere Beschreibung siehe Text.



Abb. 5: HgJ_2 -Kristalle aus einer Sublimationszüchtung nach Abb. 4 (bewegter glockenförmiger Gradient, geschlossene Ampulle)



Abb. 9: HgJ_2 -Kristall (Gewicht 20 g) aus einer Sublimationszüchtung nach Abb. 7 (einfacher bewegter Gradient)

auszuschließen (s. Abb. 8d). Das Wachstumsverhalten war von der jeweiligen Füllung abhängig, da bei mehrfachen Versuchen mit derselben Ampulle und Nährsubstanz sich immer die gleiche Morphologie ausbildete.

Beim Wachstum des Kristalles kurz vor dem engen Hals in der Ampulle war zu beobachten, daß der Materialtransport durch die Verengung verringert wurde und damit die Wachstumsgeschwindigkeit sank. Bei einigen Versuchen mußte die Ziehgeschwindigkeit für einige Tage bis auf 0.2 mm/Tag herabgesetzt werden, da sich sonst durch die langsam größer werdende Unterkühlung schließlich Keime am Hals der Ampulle gebildet hätten (s. auch Abb. 8b,d). Besonders deutlich läßt sich der Einfluß der Verengung auf die Transportrate bei Ampulle 8e (starker Jodüberschuß) feststellen. Kurz vor dem Hals ist in der Spitze der Ampulle kein Niederschlag von Jod zu sehen.

Die Abb. 9 zeigt einen gezüchteten durchsichtigen Kristall mit einem Gewicht von 20 g und einem maximalen Durchmesser von 2 cm.

In anderen Labors konnten mit einem einfachen bewegten Gradienten dagegen keine großen Einkristalle gezüchtet werden^(132,136,165). Die wesentlichen Unterschiede der veröffentlichten Versuche zu den bei uns durchgeführten sind bei der verwendeten Ampullenform (keine Verengung, keine Aufweitung) und Anordnung (oftmals horizontal) sowie bei den eingestellten Temperaturgradienten (meist flacher) und Ziehgeschwindigkeiten (bis zu 24 mm/Tag) zu finden.

3.5.4 Sublimation mit periodisch wechselnden Gradienten (Temperatur-Oszillations-Methode)

Die Sublimation mit periodisch wechselnden Gradienten - auch Temperatur-Oszillations-Methode (TOM) genannt - wurde zunächst von Scholz (XXXII) für HgJ_2 benutzt^(139,140,141,219), später auch von Schieber et al (XXXIII a,b) übernommen und modifiziert^(157,158,159,162,167,168,171,174). Eine vereinfachte Apparatur ist in Abb. 10 gezeigt.

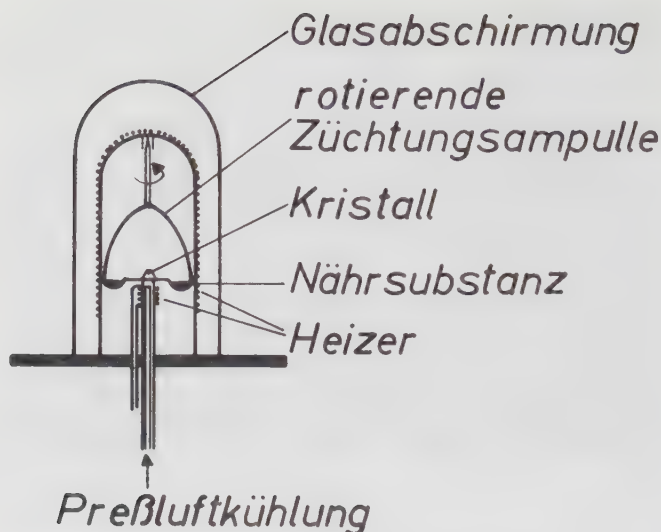


Abb. 10: Anordnung zur Sublimation mit
periodisch wechselnden Gradienten (TOM-Verfahren)

Auf dem mit Preßluft gekühlten Finger werden zunächst durch spontane Keimbildung Keime gebildet. Anschließend wird der Kristallsitz so lange geheizt, bis alle Keime außer dem größten wieder verdampft sind. Durch weiteres Abkühlen und Aufheizen kann erreicht werden, daß nur ein Einkristall weiterwächst, hingegen jeweils alle neu gebildeten Keime wieder verdampfen. Nach Scholz^(141,219) kann durch weitere periodisch wechselnde Bedingungen (z.B. langsam sich drehende Ampulle im asymmetrischen Temperaturfeld) ferner die Bildung von Mosaikstrukturen, von Zwillingen und der Hochtemperaturmodifikation unterbunden werden. Es konnten mit solchen Apparaturen Kristalle bis zu 200 g⁽¹⁷²⁾ mit kugelförmigem Habitus gezüchtet werden⁽¹³⁹⁾. Dieses Verfahren wurde aus später diskutierten Gründen (s. Abschn. 3.6.3) bei uns nicht durchgeführt.

3.6 Betrachtungen zur Sublimationszüchtung

3.6.1 Keimbildung

Die Versuche haben gezeigt, daß die spontane Keimbildung eines der größten Probleme bei der Züchtung von HgJ_2 -Einkristallen darstellt. Bei der kritischen Übersättigung entsteht auf Grund der geringen Keimbildungsenergie spontan eine Vielzahl von Keimen. Somit ist das Temperaturgebiet, in dem ein Kristallwachstum ohne spontane Keimbildung möglich ist, der sogenannte Oswald-Miers-Bereich, schmal. Da er experimentell nur schwer eingehalten werden kann⁽¹⁴⁴⁾, wird in einigen Labors (XXVI, XXXII, XXXIII) das Sublimationsverfahren mit periodisch wechselnden Gradienten angewandt. Hierbei wird ausgenutzt, daß nicht alle Keime gleichzeitig entstehen und verschiedene Größen haben. Der Dampfdruck der Keime hängt nämlich von ihren Radien ab, da nach der Gibbs-Thomson-Gleichung gilt

$$P_r = P_s \exp \frac{2 \sigma M}{RT \rho r} , \quad (10)$$

wobei P_r der Dampfdruck des Keimes mit Radius r , P_s der Sättigungsdampfdruck, σ die spezifische Oberflächenenergie, M das Molekulargewicht, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und ρ die Dichte ist. Daher verdampfen beim TOM-Verfahren in der negativen Wachstumsphase die kleineren Keime zuerst, und das bevorzugte Wachstum nur eines Kristalls kann erreicht werden, auch wenn große Übersättigungen eingestellt werden, d.h. außerhalb des Oswald-Miers-Bereichs gearbeitet wird. Zusätzlich lassen sich durch die höheren Abdampfraten von gestörten Kristallen die Zwillings-, Mosaik- und β - HgJ_2 -Bildung unterdrücken. Ausführliche Betrachtungen für das Verfahren mit periodisch wechselnden Temperaturgradienten sind von Scholz^(140, 144-146, 223, 224) veröffentlicht worden.

Da die freie Enthalpie der Kristalle mit zunehmender Größe abnimmt, ist es, wie jedoch unsere Versuche (s. Abschn. 3.5.3) und die Experimente von Schwab⁽¹⁹⁴⁾ und Hassan et al.⁽²⁰⁵⁾ gezeigt haben, durchaus möglich, auch bei der

HgJ₂-Sublimationszüchtung mit nicht wechselnden Gradienten ab einer bestimmten Kristallgröße das bevorzugte Wachstum eines Kristalls zu erreichen. Hierzu waren bei uns eine Keimauswahl durch die Geometrie der Ampulle (Spitze und Verengung der Ampulle) und sehr stabile Temperaturverhältnisse bei der Keimbildung Voraussetzung. Außerdem haben sich bei uns und Hassan et al.⁽²⁰⁵⁾ steile Temperaturgradienten bewährt. Ferner muß beachtet werden, daß auch die unstöchiometrische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, Verunreinigungen oder Dotierstoffe bzw. der Restgasdruck Einfluß auf die Keimbildung und auch auf die Keimbildungswahrscheinlichkeit der gelben Modifikation unterhalb der Umwandlungstemperatur haben (s. auch 67, 158, 174).

3.6.2 Dampfdrücke

Die Dampfdrücke von HgJ₂ sowie von Hg und J₂ sind im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und Schmelzpunkt von HgJ₂ (251°C) bekannt (s. Anhang A I). Da HgJ₂ bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr besitzt, hat es hohe Abdampfraten im Vakuum ($3 \cdot 10^{-5}$ g/cm² s; Luft: 10^{-9} g/cm² s)⁽⁴⁶⁾. Die Dampfdrücke bei den Züchtungstemperaturen (80–130°C) liegen zwischen $4 \cdot 10^{-3}$ und 0.25 Torr⁽⁶⁵⁾ und sind, wie auch die Versuche gezeigt haben, ausreichend, um Sublimationszüchtungen durchzuführen. Allgemein wird bei diesen Dampfdrücken erwartet, daß der Transportmechanismus durch Diffusion bestimmt ist. Um dies zu bestätigen, wurden die mittlere freie Weglänge und die Rayleighzahl R_a mit Hilfe der Dampfdruckwerte abgeschätzt. Für die mittlere freie Weglänge $\bar{l}$ eines Teilchens mit dem Durchmesser d gilt

$$\bar{l} = \frac{k \cdot T}{\pi \sqrt{2} \cdot p \cdot d^2} \quad (11)$$

Bei einem HgJ₂-Moleküldurchmesser von $d = 5 \cdot 10^{-8}$ cm⁽⁶⁵⁾ ergeben sich als mittlere freie Weglänge 0.9 cm bei 80°C und $1.5 \cdot 10^{-2}$ cm bei 130°C, so daß eine Molekularströmung bei den verwendeten Temperaturen ausgeschlossen werden kann.

Für die Rayleighzahl gilt⁽²²⁵⁾

$$R_a = \frac{g \cdot \alpha \cdot \rho^2}{\lambda \cdot \eta} \cdot c_p \cdot \frac{\Delta T \cdot a^4}{h} \quad (12)$$

wobei g die Erdbeschleunigung, α der Volumenausdehnungskoeffizient, ρ die Dichte, c_p die spezifische Wärme, η die dynamische Viskosität, λ die Wärmeleitfähigkeit von HgJ_2 , a der Radius, h die Höhe der Ampulle und die eingestellte Temperaturdifferenz⁴ zwischen Nährsubstanz und Wachstumsraum ΔT ist und $\frac{a}{h}$ statt dem sonst üblichen h^3 steht. Setzt man statt einer mittleren Dichte die größtmögliche unterhalb des Umwandlungspunktes mit $\rho = 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$, für den Radius $a = 1 \text{ cm}$ mit $a/h = 1/6$ und für die übrigen Materialkonstanten die in Anhang A I aufgeführten Werte ein, so erhält man selbst bei einer extremen Temperaturdifferenz von $\Delta T = 100 \text{ K}$ Rayleighzahlen von ca. $2 \cdot 10^{-2}$. Wegen der um den Faktor 10^{-3} geringeren Dichte von HgJ_2 liegt die Rayleighzahl bei 130°C um mindestens vier Zehnerpotenzen niedriger als die für Gase berechneten und experimentell bestätigten⁽²²⁵⁾ kritischen Rayleighzahlen ($R_{\text{akrit}} \approx 200$). Somit ist der Materialtransport bei HgJ_2 -Sublimationszüchtungen auf Grund des Dampfdrucks nicht durch Konvektion, sondern durch Diffusion bestimmt.

Da HgJ_2 ein hohes Molekulargewicht besitzt, wäre es denkbar, daß die Schwerkraft einen Einfluß auf die Dichteunterschiede in der Ampulle haben könnte. Setzt man jedoch die bekannten Daten in die Barometrische Höhenformel ein, so entspricht der auf Grund der Schwerkraft entstehende Dichteunterschied des Gases bei einer Ampullenlänge von 10 cm einer Dichtedifferenz, die durch eine Temperaturdifferenz von weniger als $5 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ hervorgerufen wird. Um konvektiven Materialtransport bei der Züchtung zu erreichen, müßte der in der Ampulle herrschende Druck vergrößert werden. Eine Druckerhöhung durch eine Temperaturerhöhung ist bei einfachen Temperaturgradienten (s. Abb. 7) nicht möglich, solange man $\alpha\text{-HgJ}_2$ direkt züchten will. Bei Gaszonenanordnungen kann jedoch die Temperatur der mittleren Zone über den Umwandlungspunkt von $\alpha\text{-HgJ}_2$ angehoben werden. Obwohl dies

von einigen Arbeitsgruppen^(106,119,194,205,222) offensichtlich vermieden wird, konnten bei uns keine besonderen Einflüsse auf das Wachstum oder die Keimbildungswahrscheinlichkeit der gelben Modifikation festgestellt werden. Um die Bedingungen für Konvektion zu erfüllen, müßten jedoch die Temperaturen über 200°C liegen und die Temperaturdifferenz mehr als 100 K betragen.

Eine Erhöhung des Gesamtdruckes läßt sich auch durch die Verwendung von Inertgasfüllungen erreichen. Ist jedoch der Materialtransport durch Diffusion bestimmt, so geht er proportional mit $\frac{P}{P_{\text{gesamt}}}$ ⁽²²⁶⁾.

Jede Druckerhöhung durch Schutzgase oder andere Gase (z.B. Verunreinigungen mit merklichem Dampfdruck) wirkt auf ihn hemmend, solange keine Reaktionen stattfinden. Dies zeigten auch unsere Versuche mit Argonfüllungen (s. Abschn. 3.5.1). Bei Züchtungsexperimenten von Schönherr mit GeS stellte sich heraus, daß selbst ein Schutzgasdruck (Ar), der in der Größenordnung des Züchtungsmaterialdampfdruckes liegt, den Materialtransport herabsetzte⁽²²⁷⁾. Ebenfalls beobachteten wir auch bei unstöchiometrischen HgJ_2 -Einwaagen, besonders bei hohen Jodüberschüssen, geringere Wachstumsraten (s. Abschn. 3.5.2), da HgJ_2 , J_2 und Hg große Dampfdruckunterschiede bei den Züchtungstemperaturen von 80°C bis 130°C besitzen. Quecksilber hat einen um 25- bis 6fach, Jod einen 4000- bis 600fach höheren Dampfdruck als HgJ_2 ⁽⁶⁵⁾.

Bei konvektiver Strömung ist der Materialtransport proportional zu P_{gesamt} ⁽²²⁶⁾. Da sich aber über dem wachsenden Kristall eine von der konvektiven Strömung nicht durchmischte Randschicht von Fremdmolekülen bildet, durch die die Moleküle der Züchtungssubstanz durchdiffundieren müssen, ist der Materialtransport letztlich auch in diesem Fall durch Diffusion bestimmt.

Um den von Fremdgasen und Überschußkomponenten entstehenden Restgasdruck zu erniedrigen, scheint das Verfahren mit ständigem Pumpen während der Züchtung (s. Abb. 6) durchaus geeignet. Untersuchungen von Rosenberger⁽²²⁸⁾ haben aber gezeigt, daß zur Vermeidung einer Diffusionsrandschicht die kalibrierte Öffnung nahe dem wachsenden

Kristall angebracht sein muß, wodurch das Wachstum großer Kristalle erschwert wird. Ferner ist zu befürchten, daß auf Grund des großen Dampfdruckunterschiedes von HgJ_2 und J_2 beim stetigen Pumpen eine Dissoziation des monomolekular verdampfenden⁽⁶⁵⁾ HgJ_2 zu HgJ und J_2 und damit ein Jodunterschluß eintreten kann. Quantitativ ist hierüber wenig bekannt. Bei Erhitzen von HgJ_2 auf 300°C entsteht violetter Joddampf durch Dissoziation⁽⁶⁵⁾. Andere Autoren berichten, daß bei 230°C ca. 0.1 % HgJ_2 dissoziiert⁽²²⁹⁾, die Reinigung durch Sublimation bei Temperaturen unter 180°C durchgeführt werden muß^(119,194) bzw. daß schon bei Zimmertemperaturen HgJ_2 -Kristalle im Vakuum durch das Verdampfen von Jod deutliche Degradationserscheinungen zeigen^(130,132). Auch für die Züchtung mit geschlossenen Ampullen ist es sehr schwierig, ohne Analyse des Hg-J-Verhältnisses reproduzierbar HgJ_2 stöchiometrisch abzuschmelzen. Einerseits sind lange Pumpzeiten nötig, um absichtlich eingewogenes überschüssiges Jod aus dem polykristallinen HgJ_2 -Material zu entfernen, andererseits kann dabei eine teilweise Dissoziation des Materials auf Grund der Dampfdruckunterschiede, die auch bei Zimmertemperatur sehr groß sind, eintreten (s. Anhang A I).

3.6.3 Wachstum

Ein Vergleich der Veröffentlichungen über HgJ_2 -Züchtungen zeigt, daß die Morphologie und das Wachstum der HgJ_2 -Kristalle zum einen von der dem HgJ_2 eigenen Schichtengitterstruktur, zum anderen von dem jeweils verwendeten Sublimationsverfahren und Ausgangsmaterial beeinflusst wird. Schichtenkristalle zeigen allgemein neben ihrer anisotropen Bindung auch eine anisotrope Morphologie, die durch die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Flächen bedingt ist⁽⁶⁷⁾. Üblicherweise wachsen daher die Kristalle in Plättchen mit großen Flächen parallel zu den Schichten. Dementsprechend hatten auch die HgJ_2 -Plättchen aus eigenen - vor allem aus Gaszonenzüchtung mit bewegten glockenförmigen Gradienten (s. Abschn. 3.5.2, Methode: Abb. 4, Kristalle: Abb. 5) und Azetonlösungen

(s. Abschn. 3.7.1) - und fremden^(96,106,132) Züchtungen überwiegend große (001)-Flächen. (Volumenkristalle zeigten neben den (001)- auch große (110)-Flächen^(151,174)). Dieses Wachstum kann dadurch erklärt werden, daß auf den atomistisch glatten Flächen parallel zu den Schichten die Keimbildung energetisch weniger wahrscheinlich ist als das Anlagern der Moleküle am Rande der Flächen⁽⁶⁵⁾.

Schichtenkristalle wachsen meist durch Bildung von Schraubenversetzungen, wobei oft polytype Formen oder Stapelfehler entstehen, oder durch Bildung von Wachstumsstufen⁽⁶⁷⁾. Bei HgJ_2 konnte kein Spiralwachstum festgestellt werden⁽⁹⁶⁾. Wir beobachteten dafür bei unseren Kristallen meist Wachstumsstufen - gelegentlich bis zu Millimeter-Größe. Man nimmt an⁽⁹⁶⁾, daß es sich hier um Anhäufungen von nicht sichtbaren submikroskopischen Stufen zu makroskopischen Stufen handelt. Es wird nicht ausgeschlossen⁽⁹⁶⁾, daß dünne Schichten von Verunreinigungen wie Sauerstoff oder Stickstoff eine Rolle spielen. Scholz⁽²¹⁹⁾ beobachtete Terrassenbildung - allerdings auf (110)-Flächen - (ebenso Bildung von Zwillingen und Mosaik), nur bei hochgereinigtem, Schieber^(158,174) dagegen bei jodreichem und dotiertem Material. Außerdem wird der bevorzugte Einbau von Verunreinigungen zwischen den Schichten vermutet⁽¹³⁷⁾.

Es wurde berichtet, daß in HgJ_2 -Kristallen aus Züchtungen mit wechselnden Temperaturgradienten Striations mit dem bloßen Auge zu sehen waren⁽¹⁵⁷⁾. Sie wurden auch durch Ätzgruben^(157,172,175), bei Mikroanalysen⁽¹⁵⁷⁾ und bei Lumineszenzmessungen⁽¹⁵⁴⁾ nachgewiesen. Es handelt sich hierbei, wie man auch von der Züchtung anderer Materialien weiß, um Streifen mit erhöhter Konzentration von Fremdatomen (Schieber⁽¹⁵⁷⁾ in HgJ_2 : Al, K). Sie entstehen, wenn die Wachstumsfront nicht kontinuierlich fortschreitet, sondern bedingt durch Temperaturschwankungen Wachstums- und Auflösungsphasen abwechseln. Hierbei werden die Verunreinigungen auf Grund ihres Verteilungskoeffizienten inhomogen eingebaut.

Die bei HgJ_2 beobachteten Striations wurden auf Raumtemperaturschwankungen^(175,230), Änderungen des Preßluftdurch-

flusses⁽¹⁷⁵⁾ und auf die bei der Temperatur-Oszillations-Methode verfahrensbedingten Temperaturänderungen⁽¹⁶⁷⁾ zurückgeführt. Zur Steigerung der Kristallqualität wurden neben einer verbesserten Steuerung der Temperaturen und des Preßluftdurchflusses kleinere oszillierende Temperaturgradienten ($\Delta T = 1-3^{\circ}$) verwendet^(158,162,175). Die Züchtung striationsfreier Kristalle dürfte jedoch mit dem TOM-Verfahren grundsätzlich nicht möglich sein.

3.6.4 Zieh- und Wachstumsgeschwindigkeiten

Die Ziehgeschwindigkeit bei Sublimationsverfahren mit bewegten Gradienten muß so gewählt werden, daß die Wachstumsfront im Bereich der maximal zulässigen Unterkühlung bleibt, da bei einer Überschreitung eine erneute Keimbildung einsetzt (s. Abschn. 3.5.2 und⁽²²⁷⁾). Somit darf die Ziehgeschwindigkeit allenfalls gleich der Wachstumsgeschwindigkeit sein, die wiederum von der Höhe des Materialtransportes abhängt. Dieser ist nach Abschnitt 3.6.2 bei der Züchtung von HgJ_2 durch Diffusion bestimmt und daher proportional P/P_{gesamt} . Die größten Wachstumsgeschwindigkeiten sind deshalb bei Verfahren möglich, bei denen der durch Verunreinigungen und Hg- oder J-Überschuß entstehende Restgasdruck durch Pumpen ständig erniedrigt wird (s. Abb. 6 und Abschn. 3.5.2) oder bei denen mit hohen Übersättigungen gearbeitet werden kann (Verfahren mit oszillierenden Temperaturgradienten). Die von Schwab⁽¹⁹⁴⁾ angegebenen Ziehgeschwindigkeiten liegen bei 1-10 mm/Tag. Beim TOM-Verfahren wurden bei hohen Übersättigungen ($\Delta T = 30^{\circ}\text{C}$) maximal Wachstumsgeschwindigkeiten von 10^{-3} cm/s bei der Aufwachsperiode und effektive Wachstumsgeschwindigkeiten von 8 mm/Tag erreicht⁽¹³⁹⁾. Bei Hassan⁽²⁰⁵⁾ konnten durch das Einstellen steiler Temperaturgradienten Wachstumsgeschwindigkeiten von 1.9 mm/Tag erreicht werden. Bei allen anderen in der Literatur beschriebenen Züchtungen^(106,132,136,164,165) führten Ziehgeschwindigkeiten von 0.25-24 mm/Tag (s. Anhang A II) nicht zur Züchtung großer Einkristalle.

Bei unseren Experimenten hingen die Wachstumsgeschwindigkeiten vom Temperaturverlauf, vom verwendeten Ausgangsmaterial und von der Ampullenform ab. Bei der Züchtung mit bewegten einfachen Gradienten (s. Abb. 7, Abschn. 3.5.3) konnten in der Spitze der in Abb. 7 gezeigten Ampulle nur bei einigen Versuchen Wachstumsgeschwindigkeiten von 1.4 mm/Tag erreicht werden (ΔT bis zu 30°C). Nach der Verengung wurde immer mit Ziehgeschwindigkeiten von 1.4 mm/Tag gearbeitet. Vergleichsweise war bei unseren Gaszonenexperimenten mit glockenförmigen Gradienten (nach Abb. 4) der Materialtransport bei der gleichen Ziehgeschwindigkeit (1.4 mm/Tag) geringer, da die sublimierte HgJ_2 -Menge nicht zum Wachstum eines großen die Ampulle ausfüllenden Kristalles ausreichte und nur jeweils mehrere kleine Kristalle wachsen konnten.

3.6.5 Züchtung unter O-g-Bedingungen

Im Rahmen der Spacelabexperimente ist die Züchtung von HgJ_2 unter O-g-Bedingungen geplant. Die Arbeitsgruppe XXXIII erwartet sich hiervon eine Verbesserung der Kristallqualität, weil sie annimmt, daß unter dem Einfluß der Schwerkraft sich HgJ_2 wegen seiner geringen Härte und seiner Schichtengitterstruktur beim Wachstum verformt und Versetzungen entstehen. Untersuchungen hierüber gibt es noch nicht. Außerdem dürfte die Wirkung der Schwerkraft (1 g) bei der Züchtung auf der Erde geringer sein als die Belastungen bei der Landung von Raumlabors (einige g) und bei der späteren Präparation. Die Arbeitsgruppe XXII will bei der Züchtung von HgJ_2 im Weltraum die konvektiv-bedingten Instabilitäten an der Wachstumsfront, deren Existenz jedoch noch nicht nachgewiesen werden konnte (s. Abschn. 3.6.2), vermeiden.

3.6.6 Zusammenfassender Vergleich

Ein Vergleich der für die Züchtung von HgJ_2 -Kristallen benutzten Verfahren zeigt, daß das Verfahren mit oszillierenden Temperaturgradienten das bisher beste zur Keimbil-

dung und Keimauswahl darstellt. Abgesehen von der aufwendigen Steuerung ist besonders die Striations-Bildung bei der Kristallzucht ein schwerwiegender Nachteil. Beim Verfahren mit Ampullen, die bei der Züchtung ständig abgepumpt werden, können gute Wachstumsbedingungen durch Entfernung der Fremdgase und Überschußkomponenten erreicht werden. Die Frage einer möglichen Dissoziation muß noch geklärt werden. Nachteile ergeben sich beim örtlichen Anbringen und Kalibrieren der Öffnungen und der bisher gewählten Ampullengeometrie, bei der der Kristall von den umgebenden Glaswänden verspannt werden kann. Bei unserem Verfahren mit einfachen bewegten Gradienten (s. Abb. 7), bei dem der apparative Aufwand sehr gering ist, war das Wachstum in der Spitze durch die erhöhten Dampfdrücke von Fremdgasen und Überschußkomponenten noch problematisch. Durch die Ampullenform und die Wahl der Ölbadheizung ist eine gute Keimbildung und Keimauswahl und das Wachstum großer Kristalle ohne Berührung der Wände bei vergleichbar guten Transportraten möglich. Eine Kombination der Verfahren (Keimbildung durch TOM, Züchtung mit abpumpbarer Ampulle mit günstiger Geometrie und Beheizung) wäre unter Umständen erwägenswert.

3.7 Lösungszüchtung

Das vom Aufwand einfachste und sehr verbreitete Verfahren (s. Anhang A II) zur Züchtung von α - HgJ_2 -Einkristallen ist die Lösungszüchtung. Hierzu wird HgJ_2 meist in organischen Lösungsmitteln, wie Azeton oder Methanol oder Lösungsmittelkomplexen, wie DMSO^+) (weitere Lösungsmittel s.⁽⁹⁹⁾) gelöst; sodann werden durch Temperaturerniedrigung, Lösungsmittelverdampfung oder Hydratisierung Kristalle auskristallisiert. Für die Herstellung von γ -Detektoren wurden, trotz guter Anfangserfolge^(165, 170), in den letzten Jahren kaum noch Kristalle aus Lösungszüchtungen verwendet, weil z. T. Lösungsmittelatome in die Kristalle eingebaut werden^(s. z. B. 170). Lediglich Nicolau züchtet heute noch HgJ_2 -Kristalle für γ -Detektoren aus DMSO -Lösungen⁽¹³⁷⁾.

Für die Züchtung perfekter Einkristalle ist dennoch die Lösungszüchtung erwägenswert, da hiermit geringe Ver-

setzungsdichten (HgJ_2 -Kristalle aus Sublimationszüchtungen: $5 \cdot 10^4 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$ (gelegentlich 10^3 cm^{-2})^(159,173), 10^4 (194), HgJ_2 -Kristalle aus DMSO-Lösungszüchtungen $5-10 \text{ cm}^{-2}$ ⁽¹³⁷⁾) erreicht wurden. Ferner dürfte der hohe Dampfdruck von J_2 oder Hg bei unstöchiometrischen Einwaagen, der bei den Sublimationszüchtungen das Wachstum erheblich hemmte, keine Rolle spielen. Da nach einigen Veröffentlichungen^(65,98,99,137) die Art des Lösungsmittels einen Einfluß auf die Größe des Oswald-Miers-Bereiches und auf die Keimbildungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Modifikationen hat, könnten bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels auch hier Vorteile gegenüber der Sublimation erreicht werden.

3.7.1 Züchtung aus Azetonlösungen

Zu Vergleichszwecken wurden bei uns Kristalle aus Azetonlösungen durch Verdampfen des Lösungsmittels gezüchtet. Sie hatten spiegelnde Flächen (bevorzugt (001)) und einen plättchen- oder quaderförmigen Habitus. Die Kantenlängen betrugen einige Millimeter. Ihre Größe nahm bei kleineren Verdampfungsgeschwindigkeiten und bei der Vergrößerung der Züchtungsgefäße zu.

3.7.2 Züchtung aus Jodlösungen

Um Verunreinigungen der Kristalle durch Lösungsmittel zu vermeiden, wird bei der Züchtung vieler Substanzen eine Komponente der Verbindung selbst als Lösungsmittel verwendet, z.B. bei der Travelling-Heater- und der Travelling-Solvent-Methode und der Flüssigphasenepitaxie. Da hiermit z. B. bei den III-V-Halbleitern (GaAs , GaSb , GaP und InSb) hohe Kristallqualitäten erreicht werden konnten^(63,64), entschlossen wir uns, auch HgJ_2 aus Hg- oder J-Lösungen zu züchten.

Hg schied als Lösungsmittel aus, da bei Hg-Überschüssen sich Hg_2J_2 neben HgJ_2 bildet. Im flüssigen Jod können ausreichende Mengen HgJ_2 als HgJ_2 -Einzelmoleküle⁽⁶⁵⁾ gelöst werden. Da über das System J_2 - HgJ_2 nur wenige Angaben

vorlagen, mußte zunächst das Phasendiagramm bestimmt werden (s. Abschn. 4.3 Abb. 17). Dabei ergab sich, daß eine Züchtung im Temperaturbereich zwischen eutektischem Punkt (102°C) und Umwandlungspunkt ($132\text{--}140^{\circ}\text{C}$) möglich ist.

Wegen der Aggressivität und der gesundheitsschädlichen Wirkung der Elemente wurden nur geschlossene Ampullen verwendet, die aus Duran gefertigt waren. Meist wurden die Versuche mit der in Abb. 11 gezeigten Kippampulle durchge-

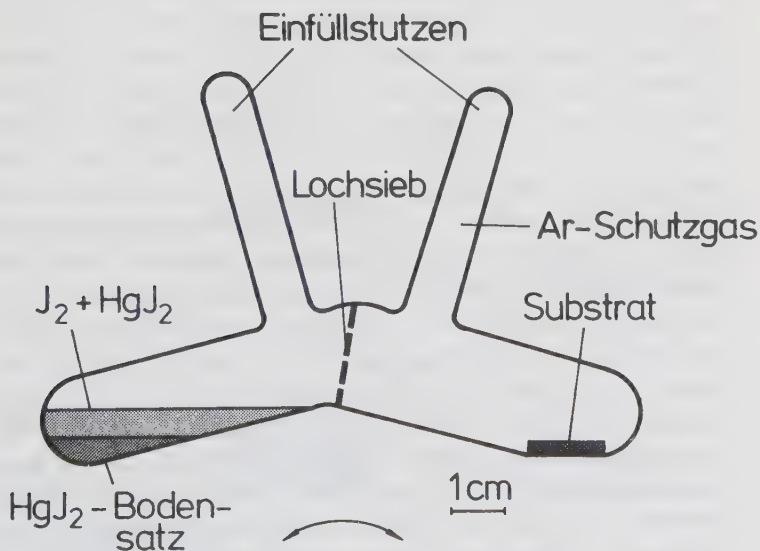


Abb. 11: Kippampulle für HgJ_2 -Züchtungen aus der Jodlösung hier während der Sättigung der Jodlösung

führt. In ihr wurden in den linken Schenkel das von uns selbst synthetisierte HgJ_2 und hochreines Jod (Merck Suprapur) eingefüllt, während in den rechten Schenkel zuweilen HgJ_2 -Kristalle als Keime oder Fremdsubstrate (s. Abschn. 3.7.4) eingebracht wurden. Nach dem Auspumpen wurden die Ampullen mit einem Argondruck von 600 Torr abgeschmolzen und in Ölbädern auf die Züchtungstemperatur aufgeheizt. Nach zweitägigem Homogenisieren wurden die Lösungen abgekippt. Die Abscheidung der Kristalle erfolgte im rechten Schenkel durch Temperaturerniedrigung, durch Verdampfen des Jods oder durch Kombination beider Verfahren. Bei der Temperaturerniedrigung wurden die Ölbadtemperaturen um 2°C pro Tag gesenkt. Die auskristallisierte Menge HgJ_2 war entsprechend der kleinen Einwaage (ca. 20 g $\text{HgJ}_2 + \text{J}_2$ im Verhältnis 1:1) sehr gering (max. 1.5 g). Bei der Verdampfungsmethode wurde ein Teil der Ampulle aus dem Ölbad herausgezogen; wegen der großen Dampfdruckunterschiede von Argon (600 Torr), J_2 (100 Torr), HgJ_2 (0.1 Torr) verdampfte ausschließlich Jod sehr langsam (ca. 2 g/Tag) und schlug sich in den abgeschmolzenen Spitzen der Einfüllstutzen nieder. Am Ende der Züchtung wurde die restliche Lösung aus dem Wachstumsraum abgekippt und die Ampulle langsam abgekühlt. Mit Tetrachlorkohlenstoff oder Essigsäure wurden die gewachsenen Kristalle (s. Abb. 13) vom Glas abgelöst und das Jod von den Oberflächen entfernt. Hierdurch wurden die zunächst spiegelnden Oberflächen matt. Die dunkelroten rechtwinkligen Kristalle von einigen Millimetern Kantenlänge waren oft in Gruppen zusammengewachsen. Nur vereinzelt zeigten sie Jodeinschlüsse oder Löcher. Waren bei Epitaxieversuchen durch Anlösen der Substrate (s. unten) geringe Mengen einer weiteren Komponente - meist war es Ge - in der Jodlösung gelöst, so waren die gewachsenen Kristalle durchschnittlich etwas größer (Faktor 2-3). Ferner ließ sich eine Vergrößerung der bei einem Züchtungsversuch entstandenen Kristalle dadurch erreichen, daß der Züchtungsablauf mehrfach wiederholt wurde.

Hierzu wurde die Jodlösung jeweils wieder bei genügend großem HgJ_2 -Vorrat im linken Schenkel gesättigt (bei ca.

127°C) und dann auf die bereits im vorigen Versuch gewachsenen Kristalle gekippt. Die Züchtung erfolgte durch Temperaturniedrigung.

Um eine bessere Homogenisierung der Lösungen zu erreichen, wurden Experimente mit einer Drehampullenanordnung, wie sie in Abb. 12 gezeigt ist, durchgeführt. Die Ampulle wur-

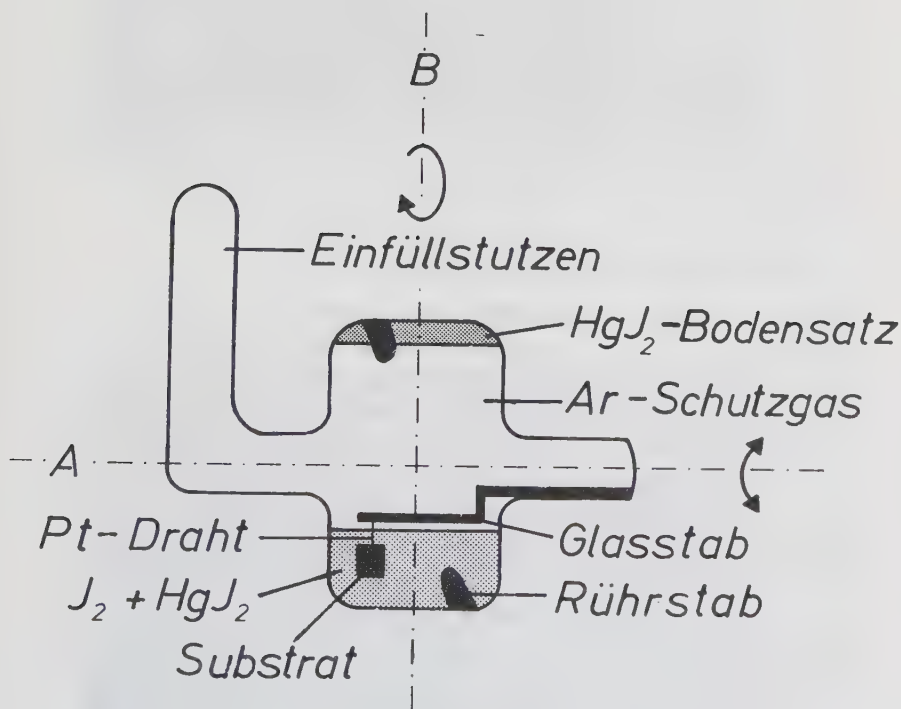


Abb. 12: Drehampulle für HgJ_2 -Züchtungen
aus der Jodlösung
hier während der Wachstumsphase

de im beheizten Ölbad um die Achse B zeitlich periodisch gedreht und angehalten, wodurch der Glasrührer die Lösung ständig durchmischte. Der Züchtungsablauf war derselbe wie bei der Kippampulle: Die Jodlösung wurde bei ca. 127°C gesättigt. Nach dem Drehen der Ampulle um 180° (Achse A) in die in der Abb. 12 gezeigte Position wurde durch Temperaturniedrigung oder durch Verdampfen des Jods in den Einfüllstutzen HgJ_2 auskristallisiert. Schließlich wurde die überschüssige Lösung durch Drehen der Ampulle wieder abgekippt. Eine regelmäßige Keim- und Kristallbildung an den Wänden und am Boden der Ampulle wurde jedoch durch die starke Rührbewegung verhindert. Saatkristalle oder Substrate (s. unten) wurden durchbohrt und mit Pt-Fäden in die Lösung gehängt. Ein bevorzugtes Abscheiden von HgJ_2 an den Saatkristallen war zu beobachten. Auf diese Weise wurde eine Vergrößerung der Saatkristalle erreicht.

3.7.3 Travelling-Solvent-Methode

Bei den Lösungszüchtungen in den Kippampullen war die Größe der Kristalle durch die Größe der Ampullen bzw. durch die möglichen Einwaagen stark eingeschränkt. Es wurde daher versucht, nach der Travelling-Solvent-Methode HgJ_2 -Kristalle zu züchten. Hierbei wurde durch das polykristalline HgJ_2 eine flüssige Jodzone ($T < 127^{\circ}\text{C}$) gezogen. Eine horizontale Anordnung war wegen der hohen Verdampfungsraten von Jod selbst bei einem Schutzgasdruck von 1 atm nicht möglich. Bei senkrechten Anordnungen mußte die Jodzone von unten nach oben durch das HgJ_2 -Material gezogen werden. Experimentelle Schwierigkeiten bereiteten das Kompaktieren und genaue Einpassen des polykristallinen HgJ_2 , ferner die Volumenausdehnung von Jod beim Aufschmelzen. Die Versuche zeigten, daß Ziehgeschwindigkeiten von 1.5 bis 3 mm pro Tag zu makroskopischen Jodeinschlüssen führten. Die Ziehgeschwindigkeiten von 0.4 mm/Tag entstanden im stark mit Jod angereicherten HgJ_2 kristalline Bereiche. Hieraus ergibt sich, daß die kleinen Transportraten auf Grund der niedrigen Züchtungstemperaturen Züchtungszeiten erfordern, die wirt-

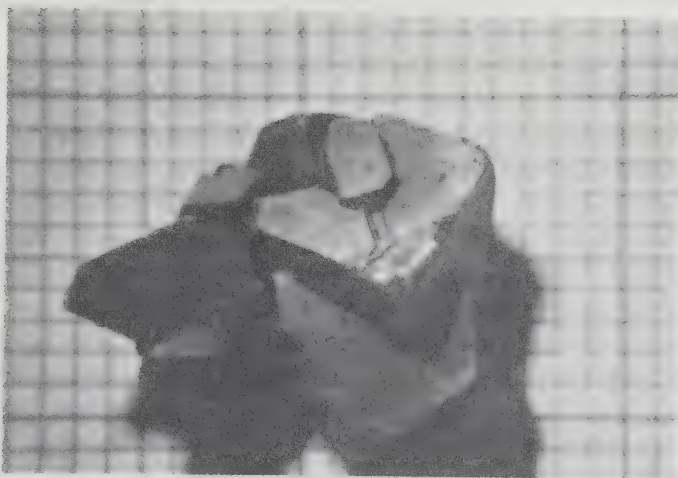


Abb. 13: HgJ_2 -Kristalle aus einer
Jodlösungszüchtung nach Abb. 11
und Ge-Substrat-Scheibe

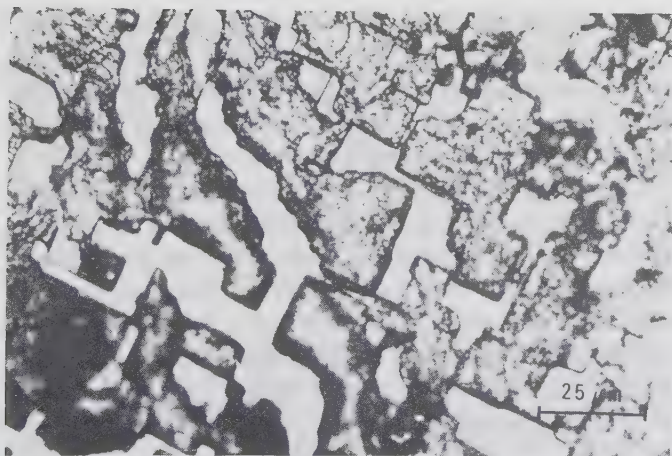


Abb. 14: Auf einer (100)-Ge-Scheibe
aufgewachsenes HgJ_2 nach Methode Abb. 11

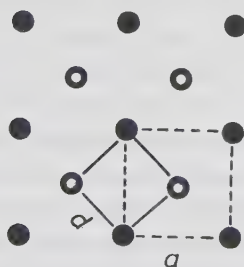
schaftlich nicht mehr vertretbar sind (s. Abschn. 2.2.5).

3.7.4 Epitaxie

Die Verwendung von HgJ_2 -Epitaxieschichten zum Nachweis von γ -Quanten niedriger Energie wäre auf Grund des hohen Absorptionskoeffizienten von HgJ_2 möglich. Epitaxieschichten hätten den Vorteil, daß die vor allem bei sehr dünnen HgJ_2 -Kristallscheiben schwierige Bearbeitung und die Kontaktierung mindestens auf einer Seite entfallen würden. Über die Züchtung von α - HgJ_2 -Epitaxieschichten ist bisher nichts veröffentlicht worden. Lediglich β - HgJ_2 wurde auf Diamant, KCl , MoS_2 , BaSO_4 , $\text{K}[\text{Al Si}_3 \text{O}_8]$, Topas und Euklas in der Dampfphase abgeschieden (65,92-94). Als Substrate für unsere Versuche kamen nur Einkristalle, die auf Grund ihrer technischen Bedeutung in hoher Qualität gezüchtet werden können und die passende Gitterkonstanten besitzen, in Frage. Bei Verbindungen mit Diamant- oder Zinkblende-Struktur sind die Atome auf den (100)-Flächen wie bei HgJ_2 die Jodatome auf den (001)-Flächen quadratisch angeordnet. Ihr Abstand ist für einige bekannte III-V, II-VI-Halbleiter und für die Elementhalbleiter Si und Ge aus den Gitterkonstanten berechnet und in Tabelle 3 eingetragen. Die Versuche zeigten, daß sich jedoch GaSb, InAs, InSb und CdTe in flüssigem Jod lösten. Lediglich Ge und Si verhielten sich bei den Züchtungstemperaturen ($T < 135^\circ\text{C}$) relativ resistent. Vereinzelt gelang es, auf polierten und mit CP_4 geätzten (100)-Ge-Scheiben kleine HgJ_2 -Be-reiche aufwachsen zu lassen (s. Abb. 14). Meist jedoch war keine Keimbildung auf den Scheiben, sondern nur an den rauen Schnittkanten festzustellen. Variationen beim Ätzen der Ge-Substratscheiben und reduzierende H_2 -Atmosphäre in der Züchtungsampulle zur Beseitigung von eventuell störenden Oberflächenschichten und auch zusätzliche Versuche mit (111)- und (311)-Ge-Flächen brachten keine reproduzierbaren Erfolge. Schließlich wurde versucht, die Ge-Oberfläche mit flüssigem Jod vor der Aufwachsphase anzu-lösen, um eventuelle Oberflächenschichten zu beseitigen.

T a b e l l e 3

Verbindung	Gitterkonstante a in Å	Atomabstand d in Å	Abweichung in %
HgJ ₂	4.36	4.36	
Si	5.43	3.83	12.1
Ge	5.66	4.00	8.3
GaAs	5.65	4.00	8.3
GaSb	6.09	4.30	1.3
InP	5.8	4.10	6
InAs	6.05	4.27	2.1
InSb	6.48	4.58	5.1
CdTe	6.4	4.52	3.7



Bei Temperaturen von 213°C wurde das Substrat bereits leicht, bei 219°C schon stark angegriffen, wie dies auch die chemischen Analysen bestätigten (s. Abschn. 4.1). Während flüssiges HgJ₂ (T = 260°C) die Ge-Flächen nicht sichtbar veränderte, löste sich das Ge-Substrat bei dieser Temperatur in flüssigem Jod vollkommen auf. Auch auf den von Jod angeätzten Flächen des Ge wuchsen keine HgJ₂-Epitaxieschichten auf. Es bildeten sich jedoch an den Kanten des Substrats Gruppen von HgJ₂-

Kristallen (s. Abb. 13), deren Größe offensichtlich bei meßbaren Ge-Konzentrationen zunahm.

Versuche, Epitaxieschichten aus der Dampfphase abzuscheiden, brachten ähnliche Ergebnisse. InSb und InAs-Substrate wurden von HgJ_2 angegriffen. HgJ_2 -Keimbildung war nicht auf den polierten Ge-Flächen, sondern nur an deren Schnittkanten zu beobachten.

3.7.5 Zusammenfassung

Die oben geschilderten Experimente zeigen, daß HgJ_2 sich mit Hilfe von flüssigem Jod als Lösungsmittel züchten läßt. Die bisher hierzu gewählten Züchtungsmethoden mit Kipp- oder Drehkipppampullen lassen auf Grund der kleinen gelösten Mengen HgJ_2 jedoch nicht das Wachstum großer HgJ_2 -Kristalle zu. Es müssen daher die Versuche mit größeren Ampullen oder mit anderen für die Lösungszüchtung bekannten Verfahren, bei denen die Lösung mit einem HgJ_2 -Vorrat kontinuierlich gesättigt wird, weitergeführt werden. Eine Durchmischung der Jodlösung ist erforderlich, da die Transportraten von HgJ_2 bei der Travelling-Solvent-Methode zu nicht mehr vertretbaren Züchtungszeiten führten.

Eine Beimischung anderer Elemente in geringen Konzentrationen beeinflusste das Wachstumsverhalten von HgJ_2 -Kristallen in Jodlösungen günstig. Es sind daher weitere Experimente, bei denen die Zusatzkomponenten und ihre Konzentrationen variiert werden, nötig, wobei neben dem Kristallwachstum auch der Einfluß auf die Detektoreigenschaften untersucht werden muß.

3.8 Präparation der gezüchteten Einkristalle

Für die meisten Untersuchungen und zur Herstellung der Detektoren müssen die gezüchteten HgJ_2 -Kristalle bearbeitet werden. HgJ_2 besitzt jedoch, wie oben erwähnt, eine Reihe physikalischer Eigenschaften, die die Kristallpräparation sehr erschweren: geringe Härte, Spaltbarkeit nach (001) auf Grund der Schichtengitterstruktur, große plastische

Verformbarkeit auf Grund des geringen Scherwiderstandes $c_{66}^{(151,200)}$, geringe thermische Belastbarkeit wegen hoher Abdampfraten und Phasenumwandlung bei 135°C , Aggressivität gegenüber vielen Materialien, Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die von uns angewendeten Präparationsmethoden und dabei gewonnenen Erfahrungen sollen im folgenden, unterteilt nach den einzelnen Prozeßschritten, geschildert werden. Die aus der Literatur bekannten Verfahren sind in Anhang A III zusammengestellt.

3.8.1 "Ernten" der Kristalle

Wegen der geringen mechanischen Festigkeit von HgJ_2 mußte darauf geachtet werden, die Kristalle beim Herausnehmen aus der Ampulle nicht zu beschädigen. Nur die kleinen in der Gaszonenzüchtung mit glockenförmigen Gradienten (s. Abb. 4) gezogenen Kristalle (s. Abb. 5) konnten wegen ihrer kleinen Haftfläche mechanisch von der Ampullenwand getrennt werden, ohne daß Verspannungen feststellbar waren (s. Abschn. 4.5.3 Abb. 21). Ein Herauslösen mit Lösungsmitteln zerstörte die spiegelnden Wachstumsflächen. Die Kristalle aus der Jodlösung, die mit Jodrückständen fest an den Glaswänden hafteten, ließen sich jedoch nur mit Lösungsmitteln entfernen. Hierfür wurden Essigsäure oder Tetrachlorkohlenstoff verwendet, da diese HgJ_2 nur in geringem, Jod jedoch in hohem Maße lösen⁽⁶⁵⁾. Die großen Kristalle aus den Sublimationszüchtungen (s. Abb. 9) wurden am engen Hals entlang einer Spaltfläche mechanisch abgetrennt.

3.8.2 Aufkitten

Zum Sägen und Polieren mußten die Kristalle aufge kittet werden. Bei Beginn unserer Versuche wurde zur Befestigung doppelseitiges Klebeband benützt. Es quoll beim Ablösen mit Tetrachlorkohlenstoff jedoch so weit auf, daß die befestigten Kristallscheiben verformt wurden. Beim mechanischen Abtrennen wurden ebenfalls die Kristalle verspannt oder es rissen dünne Kristallschichten entlang den Spalt-

ebenen ab. Es wurden daher später Schmelzkleber mit sehr niedrigen Erweichungstemperaturen verwendet, um ein Abdampfen und eine Umwandlung von HgJ_2 zu vermeiden. Beim Entfernen der Kleber mit Lösungsmitteln wurden bereits präparierte Kristallflächen stets wieder leicht angegriffen und mußten nochmals geätzt werden. Kristalle mit einer bereits präparierten Fläche wurden zum Polieren der anderen Seite auch oft mit Graphitlack, der später gleich als Kontakt benutzt wurde, oder nach der Kontaktierung mit Humiseal (s. Abschn. 3.8.6) auf einen Glas- oder Keramikträger aufgekittet. Ein Einbetten der Kristalle war nicht möglich, da sich die Einbettmasse beim "chemischen Sägen" und Ätzpolieren (s. unten) nicht mitbearbeiten ließ.

3.8.3 Herstellung von Kristallscheiben (Spalten, Sägen)

Um die Kristalle für die Messungen in die gewünschten Abmessungen zu bringen, bietet sich bei HgJ_2 das Spalten nach (001) an. Einige Arbeitsgruppen (XXXIII a-c) konnten mit dieser Methode gute Detektoren präparieren, andere stellten jedoch fest, daß durch das Spalten vielfach die Eigenschaften der Kristalle verändert wurden: Mit TSC-Messungen^(201,203) konnten neue Haftstellen nachgewiesen werden. Bei Spektren hochangeregter Kristalle (s. Abschn. 4.5.3) trat eine zusätzliche Spektrallinie auf. Durch Versetzungsätzen⁽¹⁹⁴⁾ konnte gezeigt werden, daß die Versetzungsdichten noch bis zu 500μ tief um 2-3 Größenordnungen (von 10^4 auf 10^6 - $10^7/\text{cm}^2$) erhöht wurden. Unsere Kristalle aus der Azetonlösung ließen sich sehr leicht, die aus Sublimationszüchtungen und Jodlösungen nur schlecht spalten. Daher wurden die Kristalle auf einer selbstgebauten Säge mit Hilfe eines Baumwollfadens, der mit einem KJ- H_2O -Methanol-Gemisch (1:4:5) oder 20 % KJ- H_2O getränkt wurde, zertrennt (s. Anhang A III). Es wurden Schnitte nicht nur parallel zur Spaltebene, sondern auch in anderen Winkeln ausgeführt. Drahtsägen, wie sie von einigen Arbeitsgruppen (XXXIII, XXXIV) benutzt werden, wurden bisher nicht eingesetzt, da auch sie mit Lösungsmitteln gekühlt werden müssen⁽¹⁵⁹⁾ und tiefe Damagenschichten⁽¹⁵⁹⁾

sowie eine chemische Reaktion von HgJ_2 mit den meisten Metalldrähten zu befürchten sind.

3.8.4 Polieren, Ätzen

Während die gewachsenen Flächen allenfalls nur kurz geätzt (5 % KJ) wurden, mußten die chemisch gesägten und daher angeätzten und welligen Kristallscheiben poliert werden. Das Abziehen von Spaltflächen mit Klebebändern⁽¹⁶⁷⁾ erscheint nicht geeignet, da es wie das Spalten tiefgehende Versetzungen in den Kristallen erzeugt⁽²³⁰⁾. Spiegelnde Oberflächen wurden von uns präpariert, indem die Kristalle auf einem mit 5-20 % KJ- H_2O -Lösung getränkten Tuch (eventuell mit geringem Methanolzusatz) ätzpoliert, meist zusätzlich mit 20 % KJ-Lösung kurz geätzt und mit deionisiertem Wasser abgespült wurden. Blieb auf den ätzpolierten Flächen Wasser stehen oder wurden die Kristalle mit 5 % KJ-Lösung, Methanol, Azeton, Tri- oder Tetrachlorkohlenstoff kurz abgespült, so wurde die Oberfläche matt. Bei längeren Ätzzeiten, bei zu viel Ätzpolierflüssigkeit auf den Tüchern und zu langsam rotierenden Polierscheiben wurden (001)-Flächen ungleichmäßig angegriffen. Es entstanden durch KJ-Lösungen vorwiegend kleine runde Krater.

Zur Vermeidung von Ätzgruben und zur Beseitigung der leichten Rauigkeit der ätzpolierten Oberflächen wurde eine Reihe von Kristallen auch mechanisch poliert. Schleifen der Kristalle mit feinstem Sandpapier (Körnung 1200), mit Al_2O_3 -Pulver (5-3 μ) und schließlich mit 1/4 μ -Diamantpaste brachte spiegelnde glatte Oberflächen mit nur feinen Kratzern. Bei ätzpolierten Kristallen erzeugte das Läppen mit 1/4 μ -Diamantpaste kleine Mikrorisse.

Nicht nur beim mechanischen Polieren, sondern auch beim Ätzpolieren war die Gefahr groß, die weichen leicht verformbaren HgJ_2 -Kristalle zu beschädigen. Besonders deutlich war dies bei Flächen zu sehen, die nicht parallel zu den Schichtebenen geschnitten waren. Sie bekamen oftmals beim Polieren an den Rändern Risse, die entlang den Spaltebenen liefen. Auch optische Spektren (s. Abschn.

4.5.3) zeigten, daß durch die Präparation die Kristalle örtlich verspannt oder beschädigt worden waren.

Die von anderen Labors verwendeten Ätzen und Ätzpolituren sind im Anhang A III angegeben.

3.8.5 Kontaktieren

Über Versuche mit verschiedenen Materialien zur Herstellung elektrisch leitender Kontakte ist schon vielfach berichtet worden: Ag, In und Ga reagieren schon nach kurzer Zeit mit HgJ_2 ⁽⁹⁷⁾. Aufgedampftes Bi, Te, Sn⁽¹⁷⁵⁾ und Ni⁽⁷⁾, chemisch aufgetragenes Pd⁽¹⁷⁵⁾, aufgeriebenes Kohlepulver⁽⁷⁾ gaben schlechte Kontakte. Au⁽¹⁶⁷⁾ bildet mit HgJ_2 Goldamalgam. Haltbare Kontakte konnten bisher aus SnO_2 ⁽²³¹⁾, aus aufgedampfter Kohle⁽⁷⁾, Germanium^(193,194) und Palladium^(175, 193,194), aus aufgetragenen Graphitsuspensionen oder Leitlacken wie Aquadag^(4,131,136,147,163,193,231) Temperol (Rhenalack, Fa. Rhenania)^(143,175) und Ecco coat 256 (Emerson and Cumings)⁽¹¹⁹⁾, aus Pyrolex⁽¹⁵³⁾ und Natrium-silikatgel⁽¹⁷⁵⁾ hergestellt werden.

Bei unseren Versuchen konnte mit der Kohlesuspension Aquadag kein einziger brauchbarer Kontakt hergestellt werden. Aquadag haftete nicht auf den HgJ_2 -Flächen, bekam Risse und platzte ab, wie dies auch von Hyder⁽¹¹⁹⁾ beobachtet wurde. Daher wurden die Kristalle mit Graphitspray 33 (Fa. Kontaktchemie), später auch mit Temperol kontaktiert. Temperol hat den Vorteil, daß es sehr fest haftet; es läßt sich dafür aber nur mit Lösungsmitteln entfernen, die auch die HgJ_2 -Flächen leicht angreifen. Auf einige Kristalle wurden Ge-Kontakte aufgedampft.⁺⁾ Hierbei mußte darauf geachtet werden, daß die Kristalle nicht selbst verdampften oder über den Umwandlungspunkt erhitzt wurden. Das Germanium war, wie Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigten, auf den HgJ_2 -Kristallen in Form kleiner kristalliner Nadeln aufgewachsen. Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften der von uns verwendeten Kontakte konnten nicht festgestellt werden (s. Abschn. 4.7).

⁺⁾ Frau Dr. C. Grabmaier (Fa. Siemens AG, Forschungslabor München) danke ich für die Kontaktierungen mit Ge.

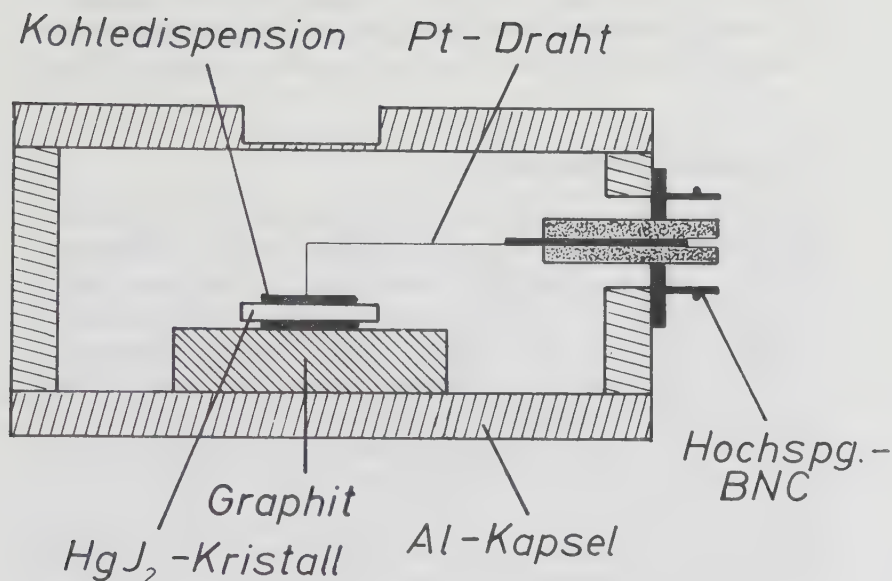


Abb. 15: Schematischer Aufbau eines
HgJ₂-Detektors

3.8.6 Abkapseln der Detektoren

In Abb. 15 ist der schematische Aufbau der von uns hergestellten Detektoren gezeigt:

Die Detektorkapseln aus Aluminium besaßen Hochspannungsdurchführungen. Die Bestrahlung der Kristalle mit Röntgen- oder γ -Strahlen erfolgte durch ein 300 μ dickes Al-Fenster. Als elektrische Zuführungen zu den mit Graphitsuspension kontaktierten Kristallen dienten, um jede Korrosion auszuschließen, auf der Oberseite Pt-Drähte

und auf der Unterseite Graphitträger. Bei den auf Al_2O_3 oder Glas montierten Kristallen wurden beiderseits Pt-Drähte mit Leitlack befestigt. Einige Kristalle wurden zusätzlich mit einer hochisolierenden Schutzschicht aus Humiseal 1B12 abgedeckt (weitere Lacke s. Anhang A III).

4. Untersuchungen an HgJ_2

Aus Veröffentlichungen über HgJ_2 -Detektoren und anderen Detektormaterialien war zu entnehmen, daß die Aufnahme von γ -Spektren allein nicht ausreicht, um gezielte Verbesserungen bei einzelnen Prozeßschritten (Synthese, Reinigung, Züchtung, Präparation, Kontaktieren) vornehmen zu können. Es war daher zunächst unser Ziel, eine Reihe von Untersuchungsmethoden anzuwenden, um zu prüfen, ob sie für eine Charakterisierung von HgJ_2 -Kristallen tauglich sind. Vor allem wurde nach Methoden gesucht, die nach möglichst wenigen Prozeßschritten durchgeführt werden können und zerstörungsfrei sind, um die Kristalle für weitere vergleichende Messungen oder noch als Detektoren verwenden zu können. Erschwert wurden die Untersuchungen dadurch, daß viele Meßplätze wegen der Aggressivität, leichten Verdampfbarkeit, Giftigkeit und des hohen spezifischen Widerstandes von HgJ_2 erst nach der Entwicklung besonderer Vorkehrungen benutzt werden konnten. Außerdem standen am Anfang der Arbeit nur jeweils sehr wenige Kristalle, die unter gleichen Züchtungsbedingungen gewachsen waren, zur Verfügung, da zur Verbesserung der Kristallzüchtung und zum Studium der Wachstumsprozesse die Züchtungsmethoden und -parameter vielfach variiert wurden. Erst die Züchtung der großen HgJ_2 -Kristalle (s. Abschn. 3.5.3) ermöglicht es, an einer Reihe von annähernd gleichen Kristallscheiben einzelne Prozeßschritte zu untersuchen.

4.1 Spektrochemische und massenspektrometrische Analysen

Um einen Überblick über die Verunreinigungskonzentrationen in den gezüchteten HgJ_2 -Kristallen zu gewinnen, wurden drei spektrochemische Analysen (I-III) und eine massenspektrometrische (IV) durchgeführt⁺ (s. auch Tab. 4). Bei den Emissionsspektralanalysen wurden die pulverisierten Kristalle an Luft in Graphitelektroden abgefunkt (I), im Kohlebogen verbrannt (II) oder mit Kohlepulver vermischt und aus Graphitbechern kathodisch verdampft (III). Ein Nachweis von N, O und C war daher prinzipiell nicht möglich. Bei Analyse I wurde Ga-oxid als Standard beigemischt. Bei Analyse III wurde zur Konzentrationsabschätzung jeweils ein Teil der Probe mit Fremdelementen (10 ppm) angereichert; auf Grund von Verunreinigungen des Elektrodenmaterials waren Na und Cu nicht nachzuweisen. Für die spektrometrische Analyse IV wurde das HgJ_2 -Pulver mit 6N-Ag-Pulver vermengt, zu Elektroden verpreßt und abgefunkt. Die jeweils angegebenen Nachweisgrenzen und die Ergebnisse der einzelnen Analysen sowie die Reinheit der verwendeten Ausgangsmaterialien (Garantiescheinangabe der Fa. Merck) sind in Tabelle 4 zusammengefaßt:

Alle analysierten Kristalle, die aus Jodlösungszüchtungen stammten, waren bei Epitaxieversuchen (Substrat Ge) gewachsen. Die Analysen zeigten dementsprechend übereinstimmend hohe Konzentrationen von Ge und bestätigten die Beobachtung (s. Abschn. 3.7.4), daß die Ge-Substrate bei Temperaturen über 213°C vom Jod angelöst wurden. Zusätzliche Verunreinigungen durch das Substrat konnten nicht festgestellt werden und waren auch bei der hohen Reinheit der Ge-Scheiben nicht zu erwarten gewesen.

Die bei den Analysen gefundenen relativ hohen Si-Konzentrationen müssen auf das beim Abschmelzen der Quarzampullen

⁺) Herrn Dipl.-Ing. H.J. Fenzl (I), Frau E. Albrecht (II), Herrn Dr. K. Laqua (III/IV) und Herrn Dr. H. Küper (IV) danke ich für die freundliche Bereitschaft, die Analysen durchzuführen.

Elemente			Li	Be	B	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Cr
Nachweisgrenze	Labor	Probe														
	I		100	0.6	0.8	./.	./.	./.	400	0.8	2	10	o	4 %	80	4
	II		85	0.7	60	./.	./.	./.	400	1.9	25	12	o	1 %	7	7
	III		10	10	x	./.	./.	./.	./.	10	10	10	o	x	10	o
	IV		<100	<100	1	<100	<100	<100	1	1	1	100	1	1	1	1
	Merck	Hg	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	J ₂		<0.05	*	*	*	*	*	<1	<0.05	*	*	*	<1	<0.1	*
Sublimation	I	A ₄₇	*	*	*	./.	./.	./.	*	*	*	35	*	*	*	*
	II	A ₄₇	*	*	*	./.	./.	./.	o	1.9	*	70	*	*	*	*
	III	A ₄₇	-	-	*	./.	./.	./.	-	-	-	+	*	*	+	*
	IV	A ₄₇	-	*	*	*	*	*	+	?	*	-	*	+	+	*
	II	Z ₁₃	*	*	*	./.	./.	./.	*	-	*	50	*	*	*	*
	IV	Z ₁₃	-	*	*	*	*	*	+	?	*	-	*	+	+	*
Jodlösung	I	A ₈₆	*	*	*	./.	./.	./.	*	*	*	*	*	*	*	*
	II	A ₈₆	*	*	*	./.	./.	./.	*	2.7	*	17	*	*	*	*
	III	A ₈₆	-	-	*	./.	./.	./.	./.	-	-	-	*	*	-	*
	IV	A ₈₆	-	*	*	*	*	*	+	-	*	-	*	-	?	*
	IV	A ₈₉	-	*	*	*	*	*	+	-	*	-	*	-	?	*
	I	A ₁₀₁	*	*	*	./.	./.	./.	*	*	*	6-35	*	*	*	*
	II	A ₁₁₂	*	*	*	./.	./.	./.	*	7	*	30	*	*	*	*
Literatur	a		o	o	10	3600	o	o	6	0.8	8.4	8	o	13	6	o
	b		o	o	-	100	o	o	-	<0.1	-	<4	o	-	1	o
	c		0.7	o	0.05	230	1	270	11	5	0.4	5	0.5	7	o	2
	d		1.2	o	-	14	0.05	9	0.9	0.1	0.7	3	0.1	0.1	o	1
	e		0.5	o	0.6	64	0.8	4	0.8	0.8	0.5	3.2	27	0.1	o	1
	f		o	o	o	o	o	o	+	o	o	+	o	o	o	o
	g		o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	10+50	o
	h		o	o	o	+	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	i		o	o	+	o	o	o	o	+	+	+	o	o	o	o

T a b e l l e 4 Spektrochemische und massenspektrometrische Analyse

Labor I : Zentralinstitut für analytische Chemie der KFA Jülich
 Labor II : Forschungslabor Siemens, Erlangen
 Labor III, IV : Institut für Spektrochemie, Dortmund

In der Literatur angegebene Analysen:

- a) Schieber⁽¹⁶⁵⁾ Ausgangsmaterial: kommerzielles HgJ₂
- b) Schieber⁽¹⁶⁵⁾ günstigster angegebener Wert nach der Reinigung
- c) Schieber⁽¹⁶⁷⁾ Ausgangsmaterial: kommerzielles HgJ₂
- d) Schieber⁽¹⁶⁷⁾ gezüchteter Kristall mit guten elektr. Eigenschaften
- e) Schieber⁽¹⁶⁷⁾ gezüchteter Kristall mit schlechten elektr. Eigenschaften
- f) Schieber⁽¹⁶⁷⁾ Verunreinigungen in Ausscheidungen gefunden
- g) Schwab⁽¹⁹⁴⁾ Analyse von Kristallen
- h) Isakov HgJ₂⁽⁴⁶⁾ Verunreinigungen in HgJ₂
- i) Nicolau⁽¹³⁷⁾ Analyse von Kristallen

Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Sr	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	Bi	
6	1	5	4	0.4	50	8	100	100	0.4	100	8	1	4	12	ES
26	21	15	11	0.8	170	21	600	1200	1.9	74	570	540	370	12	ES
10	x	x	10	./.	x	10	x	10	10	x	x	x	x	x	ES
1	1	1	1	1	1	1	1	1	./.	1	1	1	1	1	MS
0.05	<0.05	*	<0.05	<0.05	<0.05	*	*	*	*	0.05	*	<0.05	<0.05	*	
0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	*	<0.1	<0.1	*	<0.01	<1	*	<0.05	*	
*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	ES
*	*	*	*	0.9	*	-	*	*	1.8	*	*	*	*	*	ES
-	*	*	-	./.	*	-	*	-	-	*	*	*	*	*	ES
*	*	*	*	*	*	-	-	*	./.	*	*	*	*	*	MS
*	*	*	*	-	*	-	*	*	1.7	*	*	*	*	*	ES
*	*	*	*	*	*	-	-	*	./.	*	*	*	*	*	MS
*	*	*	*	*	*	870	*	*	*	*	*	*	*	*	ES
*	*	*	*	0.6	*	1500	*	*	1.4	*	*	*	*	*	ES
-	*	*	-	./.	*	+	*	-	-	*	*	*	*	*	ES
*	*	*	*	*	*	+	?	*	./.	*	*	*	*	*	MS
*	*	*	*	*	*	+	?	*	./.	*	*	*	*	*	MS
*	*	*	6	*	*	560	*	*	*	*	*	*	*	*	ES
*	*	*	*	-	*	2300	*	*	1.7	*	*	*	*	*	ES
0	8	0	0	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	1.4	0	ES
0	<7	0	0	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	ES
0.1	0.1	2.7	0.3	9	0.2	0	1	0	0.1	0	0	0	0	0	MS
0.1	17	4.5	0.1	0.1	-	0	3.4	0	-	0	0	0	0	0	MS
0.1	48	2.3	1.1	2.7	0.2	0	4.3	0	0.1	0	0	0	0	0	MS
0	+	0	0	+	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	SEM
0	0	0	0	0	0	0	0	+	0	0	0	0	+	0	ES
0	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0	+	0	
0	0	0	0	2	0	0	0	0	2	0	0	0	2	0	

Untersuchungsmethode: ES : Emissionsspektralanalyse
MS : Massenspektrochemische Analyse
SEM : Scanning Electron Microscopy

Symbole:

- + nachgewiesen (Wert liegt über angegebener Nachweisgrenze)
- ausdrücklich bei Analysenbericht vermerkt, daß dieses Element nicht gefunden wurde (unter Nachweisgrenze)
- * Element nicht gefunden (unter Nachweisgrenze)
- o in der Literatur ist kein Wert angegeben
- x Nachweisgrenze liegt über 10 ppm
- ./. Verunreinigungskonzentration auf Grund der angewandten Methode nicht nachweisbar

verdampfende SiO_2 zurückgeführt werden. Bei Kristallen aus Jodlösungen lagen die Werte von Si niedriger, weil nur das Ausgangsmaterial in Quarzampullen synthetisiert und gereinigt, die Züchtung selbst aber in Ampullen aus Duran mit niedrigen Abschmelztemperaturen durchgeführt wurde.

In einigen Kristallen wurden geringe unmittelbar an der Nachweisgrenze liegende Konzentrationen von Mg, Ca, Ni, Cu und Ag gefunden. Die Verunreinigungen durch andere Elemente lagen mit Ausnahme von O, N, C (Nachweisgrenze 100 ppm) und Na (Konzentration unter 400 ppm) unter 1 ppm. Genauere Analysen für O, N, C und Na sind erforderlich, da ein negativer Einfluß dieser Fremdatome auf die Detektoreigenschaften von HgJ_2 angenommen wird^(136,167).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Kristalle mit Ausnahme von Si so geringe Verunreinigungskonzentrationen aufwiesen, bzw. die Nachweisgrenzen der durchgeführten Analysen so hoch lagen, daß auf Grund der vorliegenden Werte keine Aussagen gemacht werden konnten, ob die verschiedenen Züchtungsverfahren sich unterschiedlich auf den Störstellengehalt auswirkten. Auch die Wirkung einer Nachreinigung des HgJ_2 -Ausgangsmaterials ($A_{47}:1$ x vorsublimiert, $Z_{13}:6$ x zonengeschmolzen, A_{101} , $A_{112}:1$ x vorsublimiert, Jod für alle Jodlösungszüchtungen: Suprapur, nicht nachgereinigt) ließ sich nicht feststellen. Zusätzliche Verunreinigungen durch mehrfache Verwendung des Ausgangsmaterials für Züchtungen (Z_{13} , A_{112}) wurden nicht beobachtet.

In Tabelle 4 sind zusätzlich einige von anderen Arbeitsgruppen (XXXIIIb, XXXIVa, XXXI) veröffentlichte Analysen^(46,137,165,167,194) mitaufgeführt. Man erkennt, daß im kommerziellen und aufwendig nachgereinigten HgJ_2 höhere Konzentrationen von Cr, Cl, Fe, Co und As enthalten waren als in dem von uns selbst aus hochreinem Hg und J_2 synthetisierten HgJ_2 . Cl, Fe und As waren sogar nach der Reinigung manchmal deutlich angereichert⁽¹⁶⁷⁾. Für unsere Experimente wurde daher nur von uns selbst synthetisiertes HgJ_2 verwendet.

4.2 Untersuchungen mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop

Untersuchungen von Schieber et al zeigten, daß Na, Si, Fe, Ca und Zn in HgJ_2 -Kristallen Ausscheidungen bilden⁽¹⁶⁷⁾ (s. auch Tab. 4). Daher untersuchten wir einige unserer HgJ_2 -Kristalle im Raster-Elektronen-Mikroskop mit eingebautem EDAX-Zusatz (Energiedispersive Analyse von Röntgenstrahlen). Neben Hg und J_2 konnten lediglich Ge bei den mit Ge-Kontakten beschichteten Kristallen und geringe Mengen Si nachgewiesen werden. Beim Abrastern wurde keine örtliche Änderung der Röntgenlinienintensitäten und damit der Si-Konzentrationen festgestellt.

4.3 D T A - Messungen

Zur Durchführung der Züchtung von HgJ_2 aus der Jodlösung benötigten wir das Phasendiagramm J_2 - HgJ_2 . Es waren jedoch nur Angaben über den Bereich J_2 -86 Mol-Prozent HgJ_2 ⁽²¹³⁾, über den Umwandlungspunkt von HgJ_2 ($127\text{--}138^\circ\text{C}$)^(65, 2118, 209) und den Schmelzpunkt von J_2 ($113\text{--}114^\circ\text{C}$)⁽⁶⁵⁾ und von HgJ_2 ($245\text{--}258^\circ\text{C}$)^(65, 209) bekannt. Das Phasendiagramm J_2 - HgJ_2 bestimmten wir mit Hilfe der DTA (Differentielle-Thermo-Analyse).

4.3.1 Meßprinzip

Bei üblichen Aufheiz- oder Abkühlkurven ist ein exothermer oder endothermer Vorgang, der in der Probensubstanz auftritt, in einer Steigungsänderung abzulesen. Bei der DTA wird mit der Probe eine zweite Bezugssubstanz mit möglichst ähnlichen thermischen Eigenschaften synchron aufgeheizt. Als Meßkurve wird die Temperaturdifferenz zwischen beiden Substanzen aufgezeichnet, so daß wärmeaufnehmende oder -abgebende Vorgänge als deutliche Ausschläge zu erkennen sind.

4.3.2 Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung

Da J_2 und HgJ_2 leicht verdampfbare und außerdem aggressive Stoffe sind, mußten die DTA-Proben abgekapselt werden. Die allgemein verwendeten Al-Kapseln waren wegen der chemischen Zersetzung auch nach einer Teflonbeschichtung nicht verwendbar. Es wurden daher kleine Quarzampullen, die nach dem Abschmelzen max. 3.5 mm Außendurchmesser und 16 mm Höhe hatten, benutzt. Die Ampullen standen bei der Messung in Al- oder Pt-Bechern auf dem Meßkopf. Die Metallbecher wurden möglichst spielfrei an die Ampullen angepaßt oder es wurde der Spalt zwischen Becher und Ampulle mit Al_2O_3 -Pulver aufgefüllt. Ein Unterschied in der Wärmeankoppelung konnte bei vergleichenden Messungen nicht festgestellt werden. Als Proben wurden Mischungen aus Jod (Suprapur) und von uns selbst synthetisiertem HgJ_2 eingewogen (Eingewogenauigkeit $> 1\%$). Die Gesamteinwaage betrug ca. 40 mg. Der Argonschutzgasdruck betrug 600-800 Torr. Beim Abschmelzen mußten die Ampullen sorgfältig mit Stickstoff (77 K) gekühlt werden, um einen Probenverlust (vor allem J_2) durch Verdampfen auszuschließen. Danach wurden die Ampullen zur Homogenisierung 15 Stunden getempert. Die Bezugsampullen waren bei den verschiedenen Meßreihen (s. unten) entweder mit Indium (Schmelzpunkt $156.8^\circ C$) als Eichsubstanz (+ Argonschutzgas 600-800 Torr) oder mit Al_2O_3 als Bezugssubstanz oder nur mit Argon gefüllt.

Den überwiegenden Teil der Meßkurven zeichneten wir mit einer DTA 2000 (Hersteller: Fa. Mettler) auf. Die Aufheizkurven wurden mit 2.5 und $5^\circ C/Min.$ aufgenommen. Durch Extrapolation auf die Aufheizgeschwindigkeit $0^\circ C/Min.$ konnte eine durch die Trägheit des Systems bedingte Temperaturdifferenz zwischen angezeigter Ofentemperatur und realer Probentemperatur von $2.5^\circ C$ (bei $2.5^\circ C/Min.$) und $5^\circ C$ (bei $5^\circ C/Min.$) bestimmt werden. Der gemessene und mit diesen Werten korrigierte Schmelzpunkt von Jod ($113-113.5^\circ C$) stimmte mit den Literaturangaben ($113.5^\circ C + 0.5^\circ C$)⁽⁶⁵⁾ sehr gut überein. Die Referenzampullen waren bei den Messungen mit der DTA 2000 mit Argon gefüllt.

Vergleichende Messungen konnten mit DTA-Anlagen der Firmen Netzsch^{+) und Linseis⁺⁺⁾ vorgenommen werden. Die DTA-Kurven, die wir in Zusammenarbeit mit der Fa. Netzsch aufnehmen konnten, wurden mit Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten von $1^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$ aufgezeichnet. Nach der Temperatureichung mit Indium als Eichsubstanz stimmte die angezeigte Ofentemperatur mit der Proben-temperatur im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) überein. Die Bezugsampullen waren bei den Messungen mit der Netzsch-DTA mit Indium (+ Argonschutzgas) oder nur mit Argon gefüllt.}

Bei der Fa. Linseis wurden Aufheiz- und Abkühlkurven mit $10^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ aufgezeichnet. Die Referenzsubstanz bestand aus Al_2O_3 . Eine Temperatureichung war durch Vergleich mit den bei uns an den gleichen Proben gemessenen Kurven möglich und ergab eine konstante Temperaturdifferenz von 11°C zwischen der angezeigten Ofentemperatur und der Proben-temperatur.

4.3.3 Bestimmung des Phasendiagramms $\text{J}_2\text{-HgJ}_2$

Die Auswertung der DTA-Kurven erfolgte nach der bei Gäumann⁽²⁰⁹⁾ für das System $\text{HgJ}_2\text{-SbJ}_3$ beschriebenen Methode (s. auch die von uns gemessenen DTA-Kurven Abb. 16): Schmelz- und Umwandlungspunkte sowie eutektische Punkte können wegen der langsamen Aufheizraten nicht aus den Ausschlagsspitzentemperaturen des DTA-Signals bestimmt werden, sondern es müssen die extrapolierten Schnittpunkte der steilen Anstiegsflanken der scharfzackigen DTA-Ausschläge mit der $\Delta T = 0$ -Linie ausgewertet werden. Die so bestimmten Temperaturen entsprechen bei Aufheizkurven dem Beginn endothermer Vorgänge. Die Liquidustemperatur wird dagegen aus dem Maximum des langsam an-

+) Herrn J. Klingner (Fa. Netzsch) danke ich für die Diskussionen und die Hilfestellung bei den DTA-Messungen.

++) Herrn Schaffhauser danke ich für die freundliche Bereitschaft, die DTA-Messungen bei der Fa. Linseis durchzuführen.

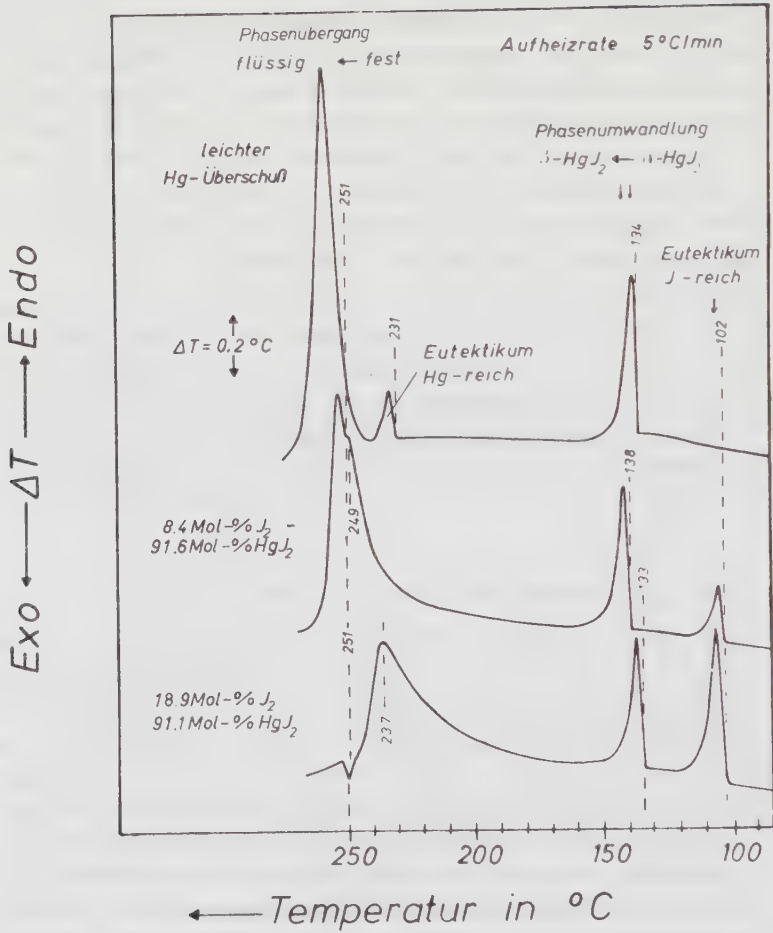


Abb. 16: DTA-Meßkurven vom System $\text{HgJ}_2\text{-J}$
 aufgenommen mit der DTA 2000
 (100 μl $\hat{=}$ 100%, Referenzpumpe:
 800 Torr Argon)

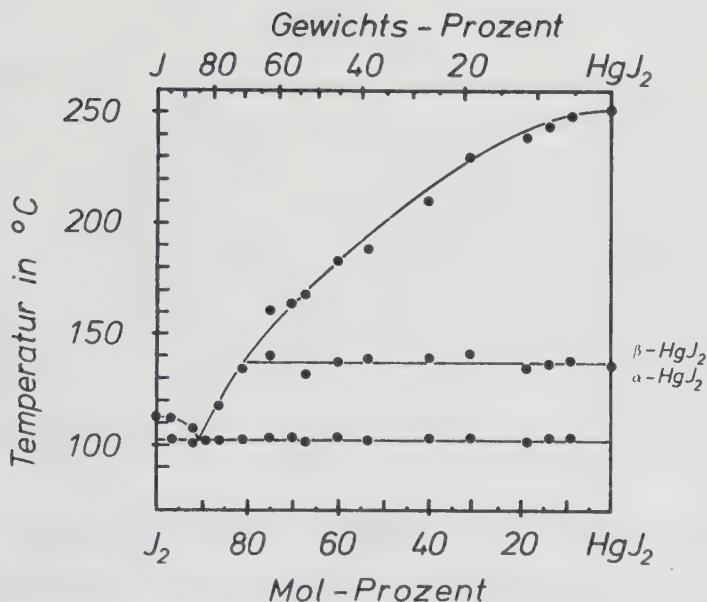


Abb. 17: Phasendiagramm J_2 - HgJ_2
 • eigene Meßpunkte

steigenden Ausschläges des Schmelzintervalls bestimmt.

Die Auswertung der Meßkurven ergab das in Abb. 17 gezeigte Phasendiagramm. Hierbei waren Schmelzpunkte von J_2 (113°C) und HgJ_2 (251°C) sowie die eutektische Temperatur (102°C) stets durch die steilen DTA-schläge gut bestimmbar (s. Abb. 16). Die maximale Abweichung betrug jeweils 1°C. Auf Grund einer Auswertung der Größe der endothermen Ausschläge am eutektischen Punkt lag die eutektische Zusammensetzung bei 91.5 Mol% J_2 - 8.5 Mol% HgJ_2 (Olivari⁽²¹³⁾: 86 Mol% J_2 , $T = 101.4^\circ\text{C}$).

Die Ursache eines kleinen exothermen Ausschläges mit dem

Maximum bei 251°C (s. Schmelzpunkt HgJ_2 : 251°C), der bei allen Proben mit Einwaagen zwischen 93/7 und 0/100 Mol% J_2 / Mol% HgJ_2 und nur bei Messungen mit der Mettler-DTA auftrat (s. Abb. 16), konnte nicht geklärt werden.

Deutliche DTA-Ausschläge ließen eine leichte Bestimmung von Umwandlungs- (132 – 141°C) und Liquidustemperatur im Bereich zwischen 0/100 und 53.4/56.6 Mol% J_2 / Mol% HgJ_2 zu (s. Abb. 16). Zwischen 60/40 und 81/19 Mol% J_2 / Mol% HgJ_2 waren nur sehr schwache und flache DTA-Ausschläge (Aufheizgeschwindigkeit $5^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$), wie dies auch von Gümman beim System HgJ_2 - SbJ_3 berichtet wurde, zu beobachten. Abkühlkurven zeigten dagegen noch deutliche Ausschläge, die jedoch wegen der auftretenden Unterkühlung stark verschoben waren. Bei 86/14, 93.4/6.6 und 97.2/2.8 Mol% J_2 / Mol% HgJ_2 war zu erkennen, daß das DTA-Signal von zwei endothermen Vorgängen (Eutektikum- und Liquidusausschlag) herrührte.

4.3.4 Aussagen über Reinheit und Stöchiometrie des Materials

Da die Höhe der Schmelz- und Umwandlungstemperaturen von HgJ_2 bei Messungen anderer Autoren^(65,209) durch die Materialreinheit beeinflusst war, wurden bei uns Vergleichsmessungen mit p.a.- HgJ_2 -Material (99.4% HgJ_2) durchgeführt. Während beim Schmelzpunkt kein Unterschied festgestellt werden konnte, lag der Umwandlungspunkt mit 132°C relativ niedrig. Im Vergleich zu den bisher veröffentlichten Umwandlungstemperaturen (DTA : max. 133°C)^(118,209) lagen unsere Werte (136 – 138.5°C bei 100% HgJ_2 (hochrein) und 132 – 141°C bei J_2 - HgJ_2 -Mischungen) hoch. Aussagen über die Reinheit des Materials sind jedoch auf Grund der großen Streuung der Meßpunkte nicht möglich (s. auch Überhitzung bzw. Unterkühlung von α - bzw. β - HgJ_2 ^(96,97)). Beim stöchiometrisch eingewogenen und synthetisierten HgJ_2 -Material trat zusätzlich zum Schmelz- und Umwandlungspeak ein DTA-Ausschlag bei 231°C auf. Da bei dieser Temperatur ein eutektischer Punkt bei 47.5 Mol% HgJ / 52.5 Mol% HgJ_2 nach Messungen von Lande et al.⁽²³²⁾ (Abb. 18) existiert, läßt sich hieraus schließen, daß das für unsere J_2 - HgJ_2 -DTA-Proben verwendete HgJ_2 einen leichten Quecksilberüberschuß

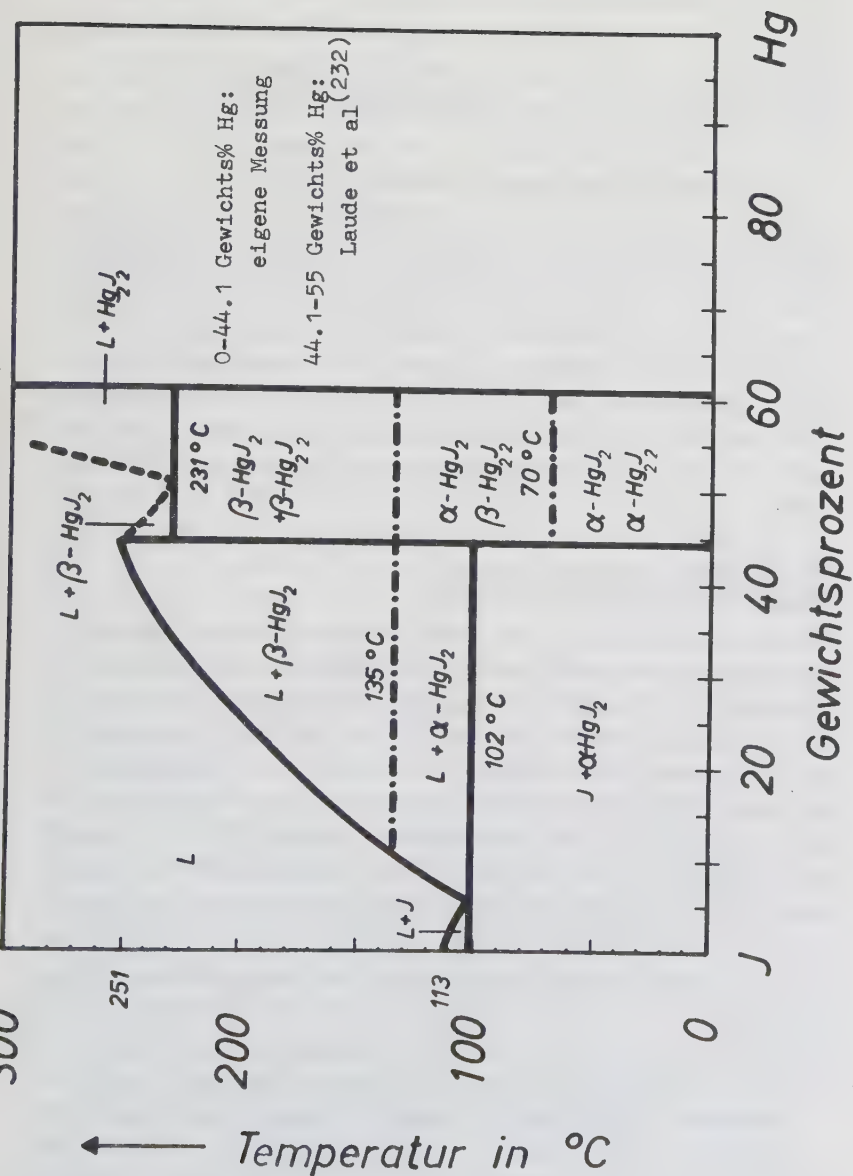


Abb. 10: Phasendiagramm J - Hg

aufwies (Abb. 16 oben). Material mit geringem Jodüberschuß⁺) zeigte dementsprechend bei 102°C (eutektischer Punkt) einen kleinen Ausschlag. Die Fläche des Ausschlages, der vom Phasenübergang fest-flüssig herrührte, war am größten, wenn kein eutektischer Ausschlag zu finden war. Somit lassen sich mit Hilfe der DTA Aussagen über die Stöchiometrie des HgJ_2 -Ausgangsmaterials machen.

4.4 Röntgenstruktur-Untersuchungen

Die Orientierung der gezüchteten HgJ_2 -Kristalle wurde mit Hilfe von Laue-Aufnahmen bestimmt. Als Wachstumsflächen traten (001)-Flächen, also Schichtebenen, und die auf ihnen senkrecht stehenden Flächen auf. Somit war eine Orientierung der Kristalle auch durch die äußere Morphologie und Feststellung der Spaltflächen leicht möglich. Laue- und Debey-Scherrer-Aufnahmen zeigten, daß die aus Jodlösung gezüchteten Kristalle α - HgJ_2 -Gitterstruktur besaßen.

4.5 Messung optischer Spektren

In den letzten Jahren hat sich herausgestellt, daß sich auch optische Spektroskopie, vor allem die Exzitonen-spektroskopie als zerstörungsfreie Methode zur Charakterisierung von Kristallen eignet^(s.z.B. 232-238). Auch bei HgJ_2 wurde bereits versucht, mit Hilfe des langwelligen Lumineszenzspektrums ($\lambda = 5600 \text{ \AA}$, $\lambda = 6250 \text{ \AA}$) Aussagen über die Reinheit der Kristalle zu machen^(119,155). Darüber hinaus ist eine Vielzahl von Arbeiten über Lumineszenz-, Absorptions- und Reflexionsspektren von HgJ_2 bekannt^(97,101-103,108-115,120-124,188-190,194,206-208).

Wir führten daher Lumineszenz- und Reflexionsmessungen mit dem Ziel durch, Aussagen über Verunreinigungen, Eigen-

- +) Die zur Einstellung des Gleichgewichtsdampfdruckes über der Probe (in der geschlossenen Ampulle) verdampfende Menge Jod lag unter 1 % der Gesamteinwaage.

fehlstellen, mechanische Verspannungen und Oberflächengüte der von uns gezüchteten HgJ_2 -Kristalle machen zu können.

4.5.1 Versuchsdurchführung

Die für die Messungen ausgewählten Kristalle waren mit Sublimationsverfahren (Sublimation mit bewegten glockenförmigen (s. Abb. 4) und bewegten einfachen (s. Abb. 7) Gradienten; z. T. mit hohen Hg- und J-Überschüssen), aus Azetonlösungen (HgJ_2 -p.a.-Grundmaterial) und Jodlösungen gezüchtet worden. Die Spektren wurden an gewachsenen, geätzten und ätzpolierten Flächen verschiedener Orientierung ($E//c$, $E \perp c$ und andere Winkel) aufgenommen.

Für die Messungen wurden die Kristalle mit Graphitsuspensionen am Kühlfinger des Heliumkryostaten punktförmig angeklebt, um Verspannungen beim Abkühlen auf Temperaturen von 1.2 K bis 6 K zu vermeiden. Zur Aufnahme der Lumineszenzspektren wurden die Kristalle mit einer Quecksilberhochdrucklampe⁺) oder einem Laser⁺⁺) ($\lambda = 350.7 \text{ nm}$, $\lambda = 356.4 \text{ nm}$) angeregt. Für die photoelektrische Aufzeichnung der Spektren wurde nach der Spektralzerlegung mit einem 1 m-Spektrometer (Monospek 1000, Gitter: 1200 Striche/mm) ein SIT (Silicon intensified target)-Vidicon mit nachgeschaltetem optischen Vielkanalanalysator (OMA von PAR)⁺) oder ein Photomultiplier⁺⁺) benutzt (nähere Angaben siehe (194) bzw. (239)). Die photographische Aufzeichnung der ortsauflösenden Exzitonenlumineszenz wurde mit einem Bausch und Lomb 2-m-Gitterspektrographen⁺⁺) (Gitter 2160 Striche/mm) auf Planfilmstreifen (Kodak 2475 Recording Film) vorgenommen (nähere Angaben siehe (235, 241)).

Die Aufnahme der Reflexionsspektren⁺⁺) wurde mit einem optischen Zweistrahlverfahren durchgeführt. Als Licht-

⁺) und ⁺⁺) Die optischen Messungen führten wir im Institut für Angewandte Physik der Universität Karlsruhe⁽⁺⁾ und im Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen-Nürnberg⁽⁺⁺⁾ durch. Herrn Dr. C. Klingshirn, Herrn R. Kuhnert, Herrn Möller und Herrn Schumann danke ich für die Hilfsbereitschaft.

quelle diente eine 450 Watt Xenonlampe. Zur Spektralzerlegung wurde ein Gittermonochromator (Czerny-Turner 1702, 1200 Striche/mm), als Detektor ein Photomultiplier benutzt (nähere Angaben siehe⁽²⁰⁶⁾).

4.5.2 Messung der roten und grünen Lumineszenz

Das Lumineszenzspektrum von HgJ_2 zeigte 3 Hauptbanden:

$\lambda_A = 5320 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 5600 \text{ \AA}$, $\lambda_C = 6250 \text{ \AA}$, gelegentlich zusätzlich eine kleine bei $\lambda = 5440 \text{ \AA}$ (Abb. 19). Der niederenergetische Peak λ_C wurde hiervon abweichend von Schieber et al.⁽¹⁵⁴⁾ bei $6620 \text{ \AA}$ und Schwab et al.⁽¹⁹⁴⁾ bei $6650 \text{ \AA}$ angegeben. Messungen von Bube⁽⁹⁷⁾ - allerdings bei 77 K - ergaben ein Intensitätsverhalten von $\lambda_A : \lambda_B : \lambda_C = 1:10:45$. Auch Sieskind⁽¹⁸⁷⁾ berichtete, daß die rote Lumineszenz (λ_C) die größte Intensität besaß. Schieber fand nur bei Kristallen aus nicht nachgereinigtem Material einen Peak bei $6620 \text{ \AA}$ ⁽¹⁵⁴⁾. Es wurde hieraus gefolgert, daß diese Bande von Fremdatomen herrührt^(154,184) und sich daher zur Charakterisierung der Kristalle verwenden läßt. Unsere Messungen zeigten, daß die meisten Kristalle keine meßbare rote Lumineszenz aufwiesen. Lediglich bei einigen - aber nicht allen - Kristallen, die aus p.a.-Material gezüchtet waren oder deren Ausgangsmaterial intensiv mit p.a.-Lösungsmitteln in Berührung gekommen war, war eine Bande bei $6250 \text{ \AA}$ (s. Abb. 19) zu beobachten. Wurden die Kristalle jedoch kurze Zeit (2 Min.) bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes ($T > 135^\circ\text{C}$) getempert, so nahmen die Intensitäten der roten sowie der grünen Bande stark ab (s. Abb. 19) oder waren nicht mehr nachweisbar. Würde die rote Bande von Fremdatomen im Kristallvolumen herrühren, so müßten diese sehr kleine Diffusionskonstanten in HgJ_2 besitzen. Über Diffusionskonstanten in HgJ_2 sind in der Literatur jedoch keine Angaben zu finden. Man könnte vermuten, daß auch an der Oberfläche absorbierte Fremdatome die Ursache für die rote Bande gewesen sind. H_2O scheidet hierfür aus, da Kristalle, die 1 Std. in H_2O gekocht wurden, kein verändertes Spektrum zeigten. Eine zuverlässige Aussage über die Reinheit der Kristalle ist somit nach

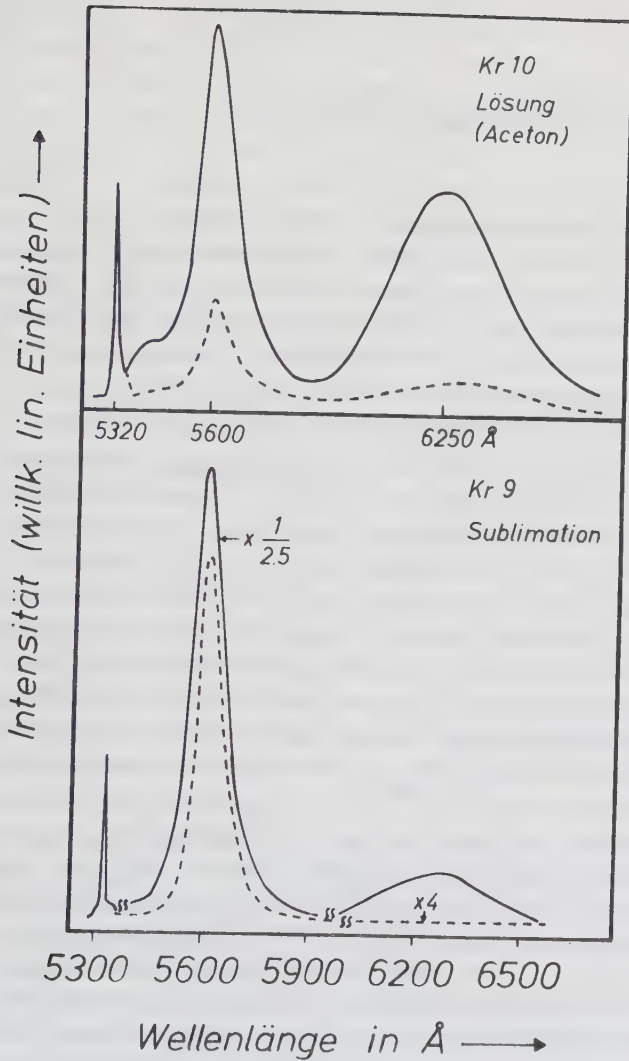


Abb. 19: Photolumineszenzspektren von
HgJ₂-Kristallen

durchgezogene Linie: as grown

gestrichelte Linie: nach der Temperung

$T > T_u$ (135°C); $t \approx 2$ min

(ss: Maßstabänderung)

unseren bisherigen Erfahrungen durch Messungen der roten oder grünen Lumineszenz nicht möglich.

4.5.3 Messung der Exzitonenlumineszenz

Allgemeines

Die bei der Bestrahlung eines Festkörpers mit Licht ($h\nu > E_{\text{gap}}$) in das Leitungsband gehobenen Elektronen bilden mit den Löchern im Valenzband durch Coulombanziehung freie Exzitonen. Ferner können Elektron-Loch-Paare durch Wechselwirkung an Störstellen oder Störstellenkomplexen gebunden werden, wodurch zum Teil molekülähnliche Gebilde, die sogenannten gebundenen Exzitonen entstehen.

Durch die Rekombination freier und gebundener Exzitonen werden bei tiefen Temperaturen bedingt durch die unterschiedlichen Bindungsenergien eine Reihe relativ scharfer Spektrallinien hervorgerufen. Gelingt es einzelne Linien bestimmten Störstellen oder Störstellenkomplexen zuzuordnen, ist es möglich, Verunreinigungen oder Eigenfehlstellen schon bei sehr geringer Konzentration zerstörungsfrei zu identifizieren. Durch einen Intensitätsvergleich der Linien in Abhängigkeit vom Kristallort läßt sich feststellen, ob die Störstellen im Kristall homogen verteilt sind^(232,288). Die spektrale Lage der Exzitonenlinien ist nicht nur von der Temperatur, von magnetischen und elektrischen Feldern, sondern auch vom mechanischen Druck abhängig^(s. 237). Daher lassen sich innere Verspannungen der Kristalle, wie sie z.B. durch Haften des Kristalles an der Züchtungsgefäßwand, durch Präparationsschritte (Spalten, Sägen, Polieren) oder Gitterfehlanspassungen bei Epitaxieschichten entstehen können, an einer spektralen Verschiebung der Linien feststellen^(s. 236). Die Güte und Homogenität der Oberfläche, sei sie gewachsen oder präpariert, läßt sich auch an der Intensität der Lumineszenz erkennen.

Ergebnisse

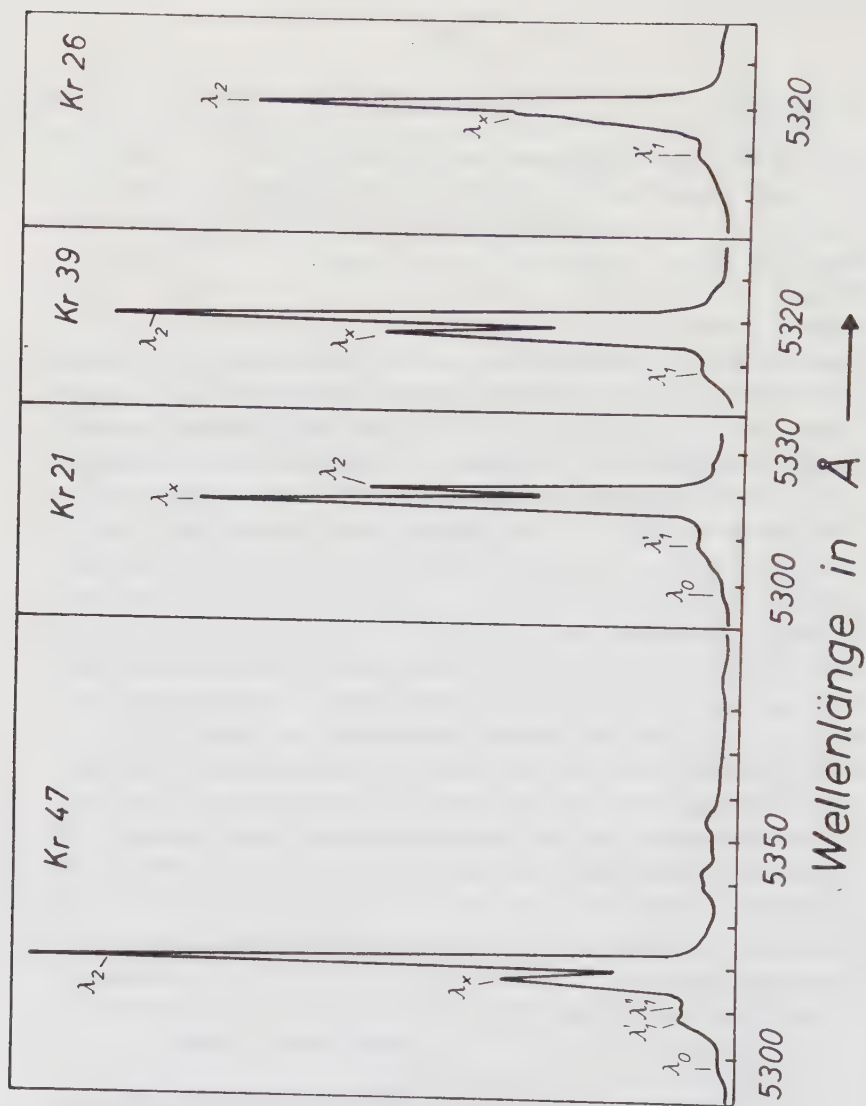
Die kurzwellige Lumineszenzbande von HgJ_2 bei $\lambda = 5320 \text{ \AA}$ wird der Rekombination von freien und gebundenen Exzitonen zugeordnet. Sie ließ sich bei den meisten Kristallen in einzelne Linien auflösen. Die von Novikov^(110,112) und Schwab⁽¹⁹⁴⁾ veröffentlichten, sowie die an Kristallen von Scholz⁺ und Schieber⁺ und an unseren Kristallen (Abb. 20) gemessenen Exzitonenpektren waren sehr ähnlich: Sie zeigten alle wenn man sie mit denen anderer Substanzen (z.B. ZnO , GaP , Si) vergleicht, relativ große Linienbreiten. Daher könnte man annehmen, daß diese Linienverbreiterung nicht von Kristalldefekten herrührt, sondern eine HgJ_2 -spezifische Eigenschaft ist. Die intensivsten Linien fast aller Spektren waren $\lambda_x (= 5317.5 \text{ \AA})^{++}$ und $\lambda_2 (= 5321 \text{ \AA})$. Sie wurden von Novikov^(110,112,114) und Schwab⁽¹⁹⁴⁾ gebundenen Exzitonen zugeschrieben. λ_2 sollte von Eigenfehlstellen, die auf Grund einer Unstöchiometrie der Kristalle entstehen, herrühren. Die Intensitätsverhältnisse dieser beiden Linien waren bei unseren Messungen von Kristall zu Kristall zwar sehr unterschiedlich (Abb. 20), eine direkte Abhängigkeit von Hg - oder J_2 -Überschüssen in den Kristallen sowie von der Züchtungsmethode oder Reinheit des HgJ_2 -Ausgangsmaterials (p.a. oder Suprapur) konnten wir nicht finden.

Die schwache Linie bei $\lambda_0 = 5297.5 \text{ \AA}$ wurde einem freien Exziton zugeordnet^(110, 112, 115). $\lambda_1 = 5310 \text{ \AA}$ wurde zunächst an Eigenfehlstellen gebundenen^(110,115), später jedoch freien Exzitonen⁽¹¹⁴⁾ zugeschrieben. Unsere

⁺) C. Klingshirn (Institut für Angewandte Physik, Karlsruhe) nahm Lumineszenzspektren an Kristallen von H. Scholz (XXXII), R. Kuhnert (Institut für Angewandte Physik, Erlangen) an Kristallen von M. Schieber (XXXIIIa) auf.

Die Spektren unserer Kristalle wurden in denselben Labors, d.h. mit denselben Apparaturen und unter denselben Bedingungen gemessen.

⁺⁺⁾ Die Nomenklatur wurde soweit möglich von Novikov⁽¹¹⁶⁾ übernommen.



← Intensität (willk. lin. Einh.)

Abb. 20: Exzitonenlumineszenzspektren von HgJ_2 -Kristallen

Kr 47: Sublimation nach Abb. 4 $T > T_u$ (135°C)

Kr 21: Sublimation nach Abb. 4 Fläche 45° zu c

Kr 39: Sublimation nach Abb. 4 Fläche $\parallel$ c

Kr 26: Jodlösung nach Methode Abb. 11

Messungen zeigten, daß die Linie λ_1 bei einigen Kristallen aus zwei Linien λ_1' und λ_1'' bestand (s. auch 46, 154). Ferner beobachteten wir, daß λ_1' dann relativ intensiv war (in einem Fall sogar die stärkste Linie im Spektrum), wenn die Kristalle aus Sublimationszüchtungen mit Jodüberschuß oder Jodlösungszüchtungen stammten. Bei Hg-Überschuß konnte bei der Anregung mit der Quecksilberdampflampe eine Linie bei $\lambda = 5315 \text{ \AA}$ und eine sehr intensive bei $\lambda_x - L_0 = 5351 \text{ \AA}$ gefunden werden. Die langwelligen Linien ($\lambda > \lambda_2$), die die Phononenreplica der freien und gebundenen Exzitonen sein sollen⁽¹¹⁰⁾, hatten bei uns bis auf die Linie bei $\lambda_x - L_0$ (s. oben) vor allem bei Laseranregung sehr geringe Intensitäten. Zuordnungen zu den Exzitonenlinien waren daher nicht möglich. Die von uns und anderen Arbeitsgruppen bestimmten Wellenlängen dieser Linien wichen z.T. von einander ab.

Bei photographisch aufgezeichneten Spektren konnten wir die Lumineszenz in Abhängigkeit vom Kristallort betrachten. Die Aufnahmen zeigten, daß bei präparierten (gesägten und ätzpolierten) Kristallflächen die spektrale Lage der Exzitonenlinien lokal verschoben war (Abb. 21, Mitte u. unten).

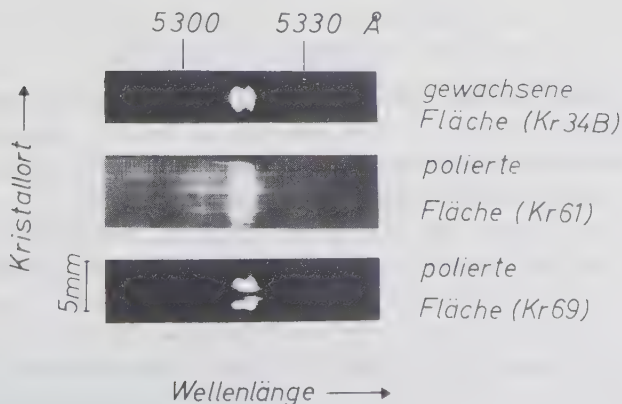


Abb. 21: Ortsaufgelöste Exzitonenlumineszenzspektren

Hieraus konnte gefolgert werden, daß die Kristalle durch die Präparation an der Oberfläche stellenweise stark verspannt oder beschädigt worden waren. Bei gewachsenen Flächen (s. Abb. 21 oben) hingegen stellten wir keine spektrale Verschiebung der Linien fest, woraus wir auf eine hohe Oberflächenperfektion schließen konnten. (Die ungleichmäßige Linienbreite (s. Abb. 21 oben) rührt von der ungleichmäßigen Ausleuchtung des Kristalles mit dem Laser her). Ferner zeigten die Spektren (s. auch Abb. 21), daß die Intensitäten von λ_1 und λ_2 relativ zueinander in einer Kristallscheibe gleich bleiben. Es kann daher eine homogene Defektverteilung in unseren Kristallen angenommen werden. Beim Vergleich von zwei Kristallscheiben, die vom Anfang (s. Abb. 21 mitte) und vom Ende (s. Abb. 21 unten) eines Kristalles (s. Abb. 9) abgeschnitten waren, stellten wir leichte Unterschiede in den Intensitäten fest. Besonders große Inhomogenitäten ließen sich indes bei Kristallen aus TOM-Züchtungen, vor allem an den Wachstumsringen feststellen^(154,241).

Auffallend war, daß Kristalle, die über den Umwandlungspunkt erhitzt (s. Abb. 19) oder über dem Umwandlungspunkt gezüchtet waren (s. Abb. 20), keine veränderten Spektren zeigten. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Phasenumwandlung relativ ungestörte kleine Einzelkristallite entstehen. Bei Kristallscheiben verschlechterten sich jedoch die elektrischen Eigenschaften und damit die Detektoreigenschaft durch die gebildeten Korngrenzen stark.

Es soll noch erwähnt werden, daß wir in Zusammenarbeit mit C. Klingshirn (Institut für Angewandte Physik, Karlsruhe) auch Lumineszenzspektren hochangeregter Kristalle aufnahmen (nähere Beschreibung der Versuche siehe⁽²⁰⁸⁾). Wir konnten bei diesen Messungen feststellen, daß Spektren von Kristallen, die ausnahmsweise durch Spalten geteilt worden waren, einen zusätzlichen Peak (2.286 eV) zeigten. Es ist daher anzunehmen, daß beim Spalten Defekte in die Kristalle eingebracht wurden. Weitere Hinweise zur Charakterisierung der Kristalle mit Hilfe von Lumineszenzspektren hochangeregter HgJ_2 -Kristalle waren nicht erkennbar.

4.5.4 Reflexionsmessungen

Reflexionsmessungen an bei uns gezüchteten Kristallen wurden von Möller⁽²⁰⁴⁾ durchgeführt. Hierfür standen gewachsene Flächen $\perp c$ und $\parallel c$ zur Verfügung, so daß zum ersten Mal Spektren mit polarisiertem Licht bis 6 eV gemessen werden konnten. Ferner gelang es mit dem verwendeten Zweistrahlverfahren, an unseren Kristallen die höheren Exzitonen ($n = 2, n = 3$) des A-Exzitons (Abb. 22) aufzulösen, die bisher nur aus Wellenlängen modulierten Reflexionsmessungen⁽¹²¹⁾ und aus Absorptionsmessungen⁽¹¹⁰⁾ bekannt waren.

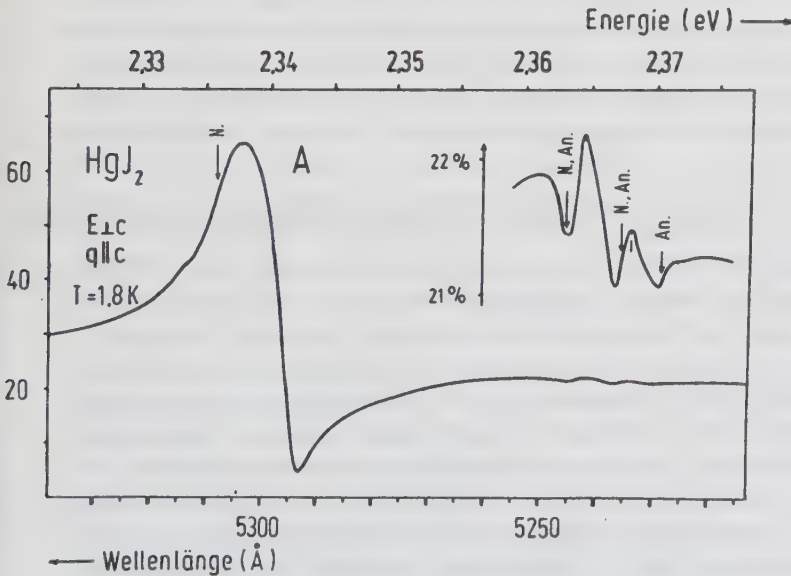


Abb. 22: A-Exzitonenreihe im Reflexionsspektrum von HgJ_2 (gewachsene Fläche) bei 1.8 K⁽²⁰⁶⁾, vergrößerter Bildausschnitt für die $n=2,3$ Exzitonen (die Pfeile mit der Bezeichnung N., An. repräsentieren die Meßwerte von Novikov (110) bzw. Anedda (121)).

Zur Bestimmung der Resonanzstellen mußte bei der kleinen Longitudinal-Transversal-Aufspaltung eine Strukturanalyse unter Berücksichtigung der benachbarten Resonanzstellen durchgeführt werden. Mit einer exzitonenfreien Randschicht von $70 \text{ \AA}$ bei $n = 1$ und $300 \text{ \AA}$ bei $n = 2$ können die theoretischen Spektren an die experimentellen angepaßt werden⁽²⁴²⁾. Die berechneten Resonanzstellen stimmen gut mit den von Novikov und Anedda angegebenen überein. Auf Grund der Tatsache, daß die höheren A-Exzitonen aufgelöst werden konnten, und die exzitonenfreie Randschicht den kleinsten möglichen Wert besitzt, da sie dem doppelten Exzitonenradius ($a_1 = 35 \text{ \AA}$, $a_2 = 140 \text{ \AA}$) entspricht, kann angenommen werden, daß die gewachsenen Flächen der Kristalle hohe Perfektion hatten. Zusätzlich wurden von uns Spektren mit geätzten und ätzpolierten Kristallflächen aufgenommen. Ein kurzes Ätzen veränderte die Reflexionskurven nicht. Nach der Ätzpolitur waren die Strukturen der höheren Exzitonen schwächer. Hieraus läßt sich schließen, daß mit der Ätzpolitur nicht die Qualität von gewachsenen Flächen erreicht werden konnte.

4.6 Versuche zur Bestimmung von Stör- und Haftstellenniveaus

Um Stör- und Haftstellenniveaus zu bestimmen, waren Photoleitungsexperimente und TSC (Thermally Stimulated-Current)-Messungen in Zusammenarbeit mit Herrn Hoffmann (Institut für Angewandte Physik, Karlsruhe) vorgesehen. Die räumliche Trennung der Labors und die mit HgJ_2 verbundenen Meßprobleme (hohe Abdampfraten im Vakuum, geringe thermische Belastbarkeit, zeitlich nicht konstante Dunkelströme) führten dazu, daß bis zum Abschluß dieser Arbeit erst die ersten Ergebnisse vorlagen. Sie zeigten, daß in den untersuchten Kristallen tiefe Niveaus zwischen 0.7 und 0.8 eV unter dem Leitungsband vorhanden waren.

TSC-Messungen anderer Arbeitsgruppen wurden in mehreren Veröffentlichungen beschrieben^(97,107,119,149,184,197,203). Eine Zusammenstellung ist bei Muller et al⁽²⁰³⁾ zu finden. Sie läßt erkennen, daß ein Vergleich der Ergebnisse auf Grund der verschiedenen Meßtechniken und Bedingungen sehr schwierig ist. Messungen an fast einheitlich präparierten

Kristallen, die in verschiedenen Labors gezüchtet waren, zeigten⁽²⁰³⁾, daß Kristalle aus nachgereinigtem kommerziellem HgJ_2 eine größere Anzahl von Niveaus als Kristalle aus synthetisiertem hochreinem HgJ_2 aufwiesen. Eine Bestimmung der Natur der Defekte war jedoch bisher noch nicht eindeutig möglich. Bei einigen Niveaus gibt es Anhaltspunkte, daß sie auf Unstöchiometrie ($T_m = 214^{(173)}$, $217^{(203)}$, $220^\circ\text{C}^{(173)}$) und auf eine Schädigung beim Spalten der Kristalle ($T_m = 114$, $145^\circ\text{C}^{(197)}$) zurückzuführen sind.

4.7 Messungen an den hergestellten HgJ_2 -Detektoren

4.7.1 Messung der Spannungsfestigkeit

An unseren Detektoren wurden elektrische Felder bis zu 10^5V/cm angelegt. Kurzzeitige Spitzen im Dunkelstrom zeigten an, wenn die für den jeweiligen Kristall maximal anlegbare Spannung überschritten wurde. Die Häufigkeit solcher "Entladungen" nahm bei angelegtem konstanten Feld mit der Zeit stark ab. Auch größere Stromspitzen zerstörten nicht die Kristalle, machten jedoch eine Betriebspause notwendig, da sonst weitere Entladungen auch bei wesentlich niedrigeren Spannungen zu beobachten waren. Bei Kristallen mit Ätzgruben traten schon bei Feldstärken von 10^3 bis 10^4V/cm Entladungen auf. Sie dürften von den an den Ätzgruben entstandenen hohen Feldspitzen herrühren. Durch die in Abschnitt 3.8.4 beschriebene Ätzpolitur oder durch mechanisches Polieren konnten die Oberflächen so präpariert werden, daß die Bildung von Ätzgruben vermieden und daher stets Felder von $2 \cdot 10^4 \text{V/cm}$ problemlos angelegt werden konnten. Hiermit wurden Werte erreicht, die auch in anderen Labors üblich sind (Maximalwerte in V/cm : XXXIV: $10^{5(193)}$, XXXIII: $6 \cdot 10^{4(162)}$; Durchschnittswerte in V/cm : XXXII: $2 \cdot 10^{4(143)}$, XVIII: $10^{4(119)}$, XXIX: $10^{4(131)}$).

Über Probleme mit der Spannungsfestigkeit sind in der Literatur relativ wenig konkrete Hinweise zu finden⁽¹⁶²⁻¹⁶⁴⁾.

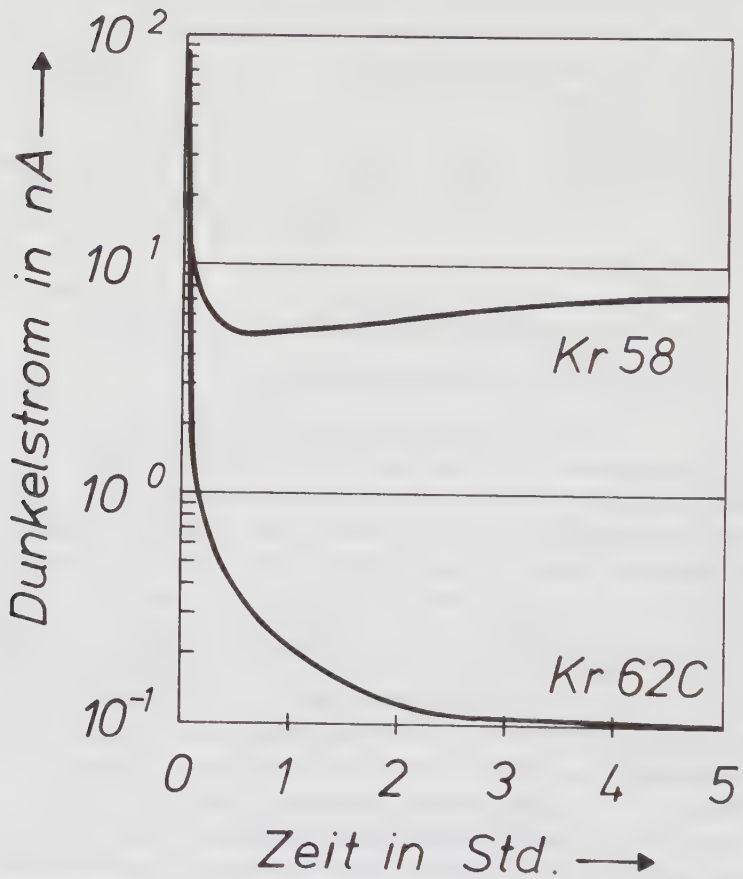


Abb. 23: Dunkelstrom in Abhängigkeit von der Zeit
(Betriebsspannung 1000 V)

Kr 58: Sublimation nach Abb. 7 (Fläche // c)
Polarisationsverhalten B

Kr 62C: Sublimation nach Abb. 7 (Fläche $\perp$ c)
Polarisationsverhalten A

4.7.2 Messung des Dunkelstroms

Wegen des hohen spezifischen Widerstandes von HgJ_2 führten wir alle Strommessungen mit Elektrometern (Keithley 610 C oder 616) durch. Bei der Messung der Dunkelströme mußten die Detektorkristalle lichtdicht abgekapselt sein, da wegen der großen Photoempfindlichkeit von HgJ_2 der spezifische Widerstand durch Lichteinstrahlung um mehrere Größenordnungen sinkt ($10^6 - 10^7 \Omega \text{cm}$). Aus den Dunkelströmen (meist zwischen 0.1 und 10 nA) ließen sich spezifische Widerstände der Kristalle von $10^{11} \Omega \text{cm}$ bis über $10^{13} \Omega \text{cm}$ (bei 1000 V) bestimmen. Bei Kristallen mit Korngrenzen lagen sie noch um eine Größenordnung ($\sim 10^{10} \Omega \text{cm}$) niedriger. Eine genaue Angabe der Dunkelströme ist relativ schwierig, da sie sich zeitlich - oft noch nach Stunden - änderten (Abb. 23). Stets sanken sie nach dem Anlegen der Spannung in der ersten Minute steil ab. Während sie bei einem Teil der Detektoren dann weiter abfielen, stiegen sie bei anderen nach einigen Minuten wieder an (s. auch Abb. 26). Beim Erhöhen der angelegten Spannung war immer ein Abfall, beim Erniedrigen ein Anstieg zu beobachten. Wurde die Feldrichtung geändert, wechselte auch die Polarität des Dunkelstromes. Nach einem steilen Anstieg (einige Minuten) war ein Abfall wie an einem neu mit Spannung belegten Detektor zu beobachten.

Die Abbildung 24 zeigt die Abhängigkeit des Dunkelstromes von der Spannung. Ein linearer Zusammenhang war nicht zu finden.

Ein Vergleich unserer Messungen mit den veröffentlichten Arbeiten anderer Arbeitsgruppen zeigt, daß in anderen Labors ebenfalls spezifische Widerstände von über $10^{13} \Omega \text{cm}$ (107, 119, 131) erreicht wurden. Die Dunkelströme (bei 1000 V) besserer Kristalle lagen bei Schwab⁽¹⁹⁴⁾ und Malm⁽⁴⁵⁾ unter 1 nA, bei Schieber zwischen 0.03 und 0.1 nA (Kristalldicke $d = 0.3 \text{ mm}$)⁽¹⁶³⁾, bei Swierkowski zwischen 0.03 und 2 nA ($d = 1.2 \text{ mm}$)⁽¹³²⁾. Die zeitlichen Änderungen der Dunkelströme haben andere Charakteristiken als bei unseren Messungen. Von Willig⁽⁷⁾ wurde nach dem Anlegen

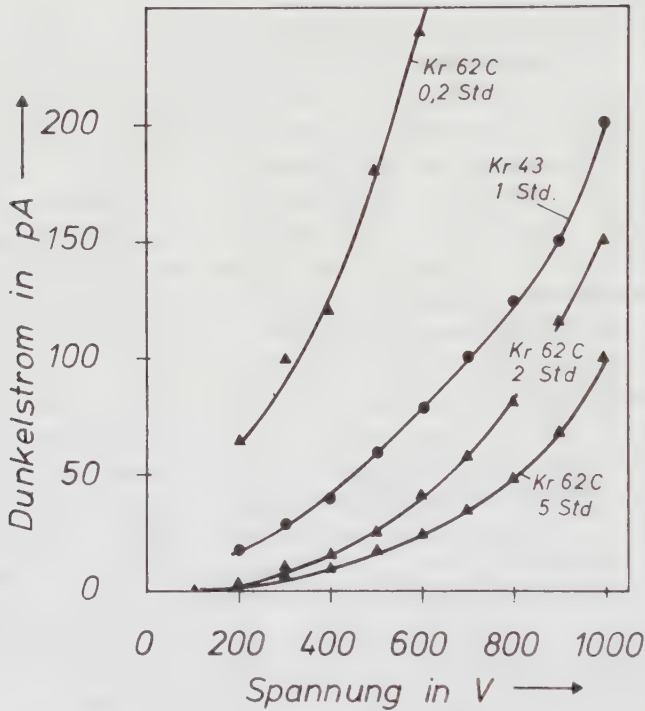


Abb. 24: Dunkelstrom in Abhängigkeit von der Betriebsspannung

Kr 43: Jodlösungszüchtung nach Abb. 11

Kr 62C: Sublimation nach Abb. 7

der Spannung ein Anstieg bis zu einem Sättigungswert, bei Swierkowski⁽¹³¹⁾ nach einem steilen Anstieg (10-300 s) wieder ein Abfall beobachtet.

Die Abhängigkeit des Dunkelstroms von der angelegten Spannung wird unterschiedlich angegeben: So wurde meist $I \propto U^n$ mit $n > 1$ ^(65,163) wie bei unseren Messungen, jedoch auch $n < 1$ und $n \approx 1$ ⁽¹¹⁹⁾ beobachtet.

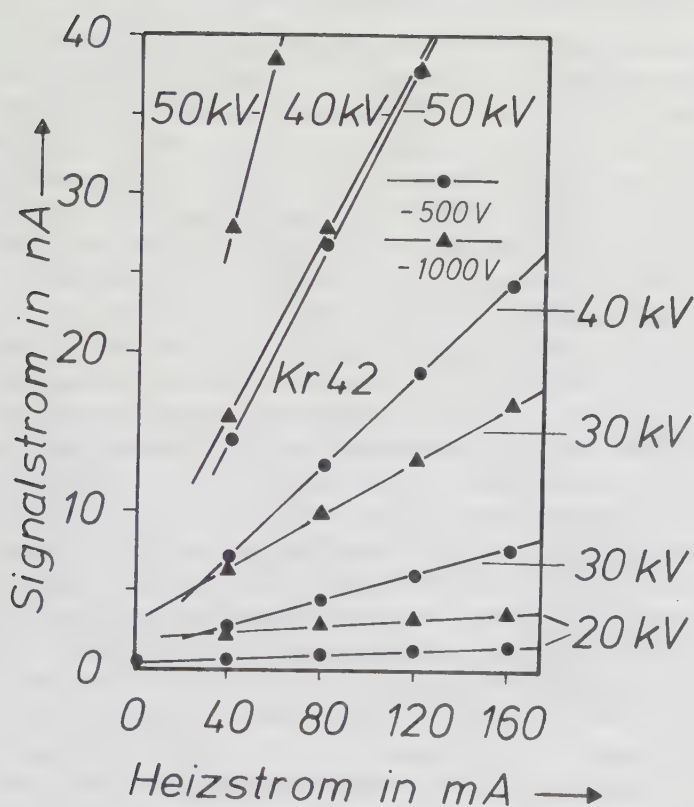


Abb. 25: Photostrom bei Röntgenbestrahlung in
Abhängigkeit vom Heizstrom der Röntgenröhre
(proportional zur Dosisleistung)

Kr 42: Jodlösungszüchtung nach Abb. 11

Dicke 1 mm, kontaktierte Fläche 8 mm²

4.7.3 Messung des Photostroms bei Röntgenbestrahlung

Da für den Anwender der Einsatz von HgJ_2 -Detektoren als Röntgenphotozelle interessant ist, wurde der Photostrom von HgJ_2 -Kristallen in Abhängigkeit von der eingestrahlten Röntgenintensität gemessen. Hierzu wurde ein Röntgenstrahl einer ungefilterten Molybdändrehanode verwendet, deren Röhrenspannung (20-60 kV) und Heizstrom (10-180 mA) variiert wurden. Maximal waren Dosisleistungen von 6 mR/s auf einer Fläche von 1 cm^2 zu erreichen. Der Photostrom aller gemessenen Kristalle - auch bei Kristallen mit schlechten γ -Detektoreigenschaften - war zum Heizstrom der Röntgenröhre, d.h. zu der Dosisleistung streng proportional (Abb. 25). Eine weitgehend lineare Abhängigkeit konnte auch bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlimpulsen (Röhre : Grenzenergie 130 kV, Maximum 80 kV) gefunden werden. Erst bei Dosisleistungen über 100 mR/s traten Abweichungen auf, wenn die Detektoren mehrmals in kurzem zeitlichen Abstand mit Röntgenimpulsen gleicher Intensität bestrahlt wurden. Zeitlich blieb der Photostrom auch bei Dauerbestrahlung nicht konstant. Er zeigte das gleiche Verhalten wie der Dunkelstrom. Bei Beleuchtungsbeginn fiel er bei allen Kristallen; bei einigen Kristallen stieg er nach einigen Minuten wieder an. Kurzzeitiges Ausschalten des Röntgenstrahls (15-30 sec Bestrahlung, 15 sec keine Bestrahlung) veränderte dieses Verhalten nicht (Abb. 26).

Messungen, bei denen die Kristalle mit Röntgenstrahlen bestrahlt wurden, wurden bisher nur noch von Schieber et al^(153,163) veröffentlicht: Es wurde ebenfalls eine weitgehend lineare Abhängigkeit des Photostroms vom Heizstrom der Röntgenröhren beobachtet. Teilweise wurde das Ausgangssignal mit wachsender Betriebszeit kleiner.

4.7.4 Messung von γ -Spektren

Mit einer Vielzahl von Kristallen, die nach den verschiedenen Methoden gezüchtet worden waren, versuchten wir γ -Spektren aufzunehmen. Dabei wollten wir feststellen, inwieweit unsere Kristalle bei der bisherigen Reinheit

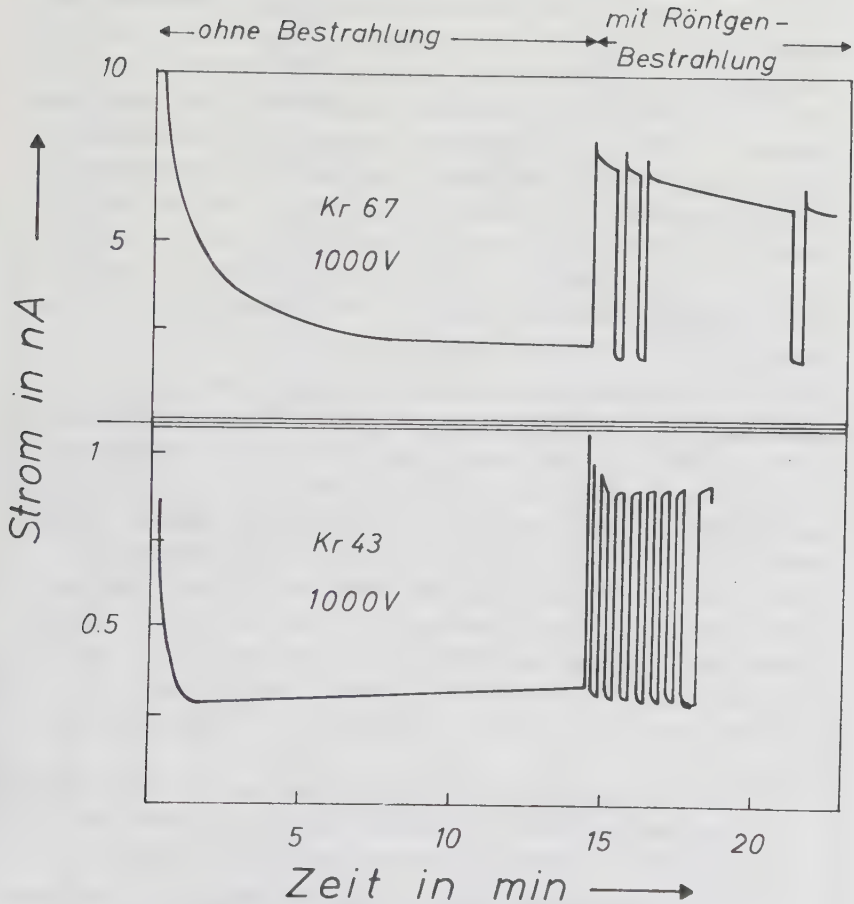


Abb. 26: Dunkelstrom und Photostrom bei
Röntgenbestrahlung in
Abhängigkeit von der Zeit

Kr 67: Sublimation nach Abb. 7
Polarisationsverhalten A

Kr 43: Jodlösungszüchtung nach Abb. 11
Polarisationsverhalten B

des Ausgangsmaterials und den angewandten Präparationsmethoden schon für γ -Detektoren geeignet waren. Hierzu wurde ein für Si- und Ge-Detektoren üblicher Meßplatz verwendet⁺). Meist wurden die negativen Elektroden der präparierten und abgekapselten Kristalle (s. Abschn. 3.8) mit ^{241}Am -Präparaten bestrahlt. Mit fast allen Detektoren konnten γ -Impulse nachgewiesen werden. Die Impulshöhen waren jedoch oftmals so klein, daß keine einzelnen Linien aufgelöst wurden. Mit einigen Kristallen, die mit verschiedenen Methoden (Sublimation mit bewegten glockenförmigen (s. Abb. 4) und bewegten einfachen Gradienten (s. Abb. 7) und Jodlösungszüchtung) gezüchtet worden waren, ließen sich Spektren, wie in Abb. 27 gezeigt, aufzeichnen.

Aus den erreichten Impulshöhen und einem Vergleich mit Spektren, die mit Si-Detektoren ($W = 3.66 \text{ eV}$) aufgenommen wurden, läßt sich schließen, daß noch erhebliche Verluste durch Rekombination und Einfang in Haftzentren zu verzeichnen waren⁺⁺): So mußten statt der bei HgJ_2 minimal erreichbaren 4.15 eV (44,159,193) mindestens 4.8 eV oder mehr (meist ca. 6 eV) im Mittel zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares aufgebracht werden ($E = 2.5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$). Die Auflösung der Spektren war noch relativ schlecht. Die Halbwertsbreite der Testimpulse⁺⁺⁺) betrug etwa 5 keV . Die Auflösung der 59.9 keV γ -Strahlung (^{241}Am) ließ sich

+) Für die freundliche Unterstützung bei der Messung der γ -Spektren danke ich Herrn Glasow und Herrn Dr. Czulius (Siemens AG, Forschungslabor Erlangen).

++) Die Lebensdauern lagen in der Größenordnung von einigen Nanosekunden, wie die ersten Ergebnisse von Lebensdauermessungen an einigen unserer Kristalle bei Photopulsanregung ergaben (Literaturwerte siehe Anhang A I).

+++) Auf den Vorverstärker, an den der γ -Detektor angeschlossen war, wurden während des Betriebes Ladungsimpulse definierter Größe gegeben, die im Spektrum eine zusätzliche Linie hervorriefen. Die Linienbreite wurde zum einen durch das Detektorrauschen, zum anderen durch die Güte des Verstärkers bestimmt.

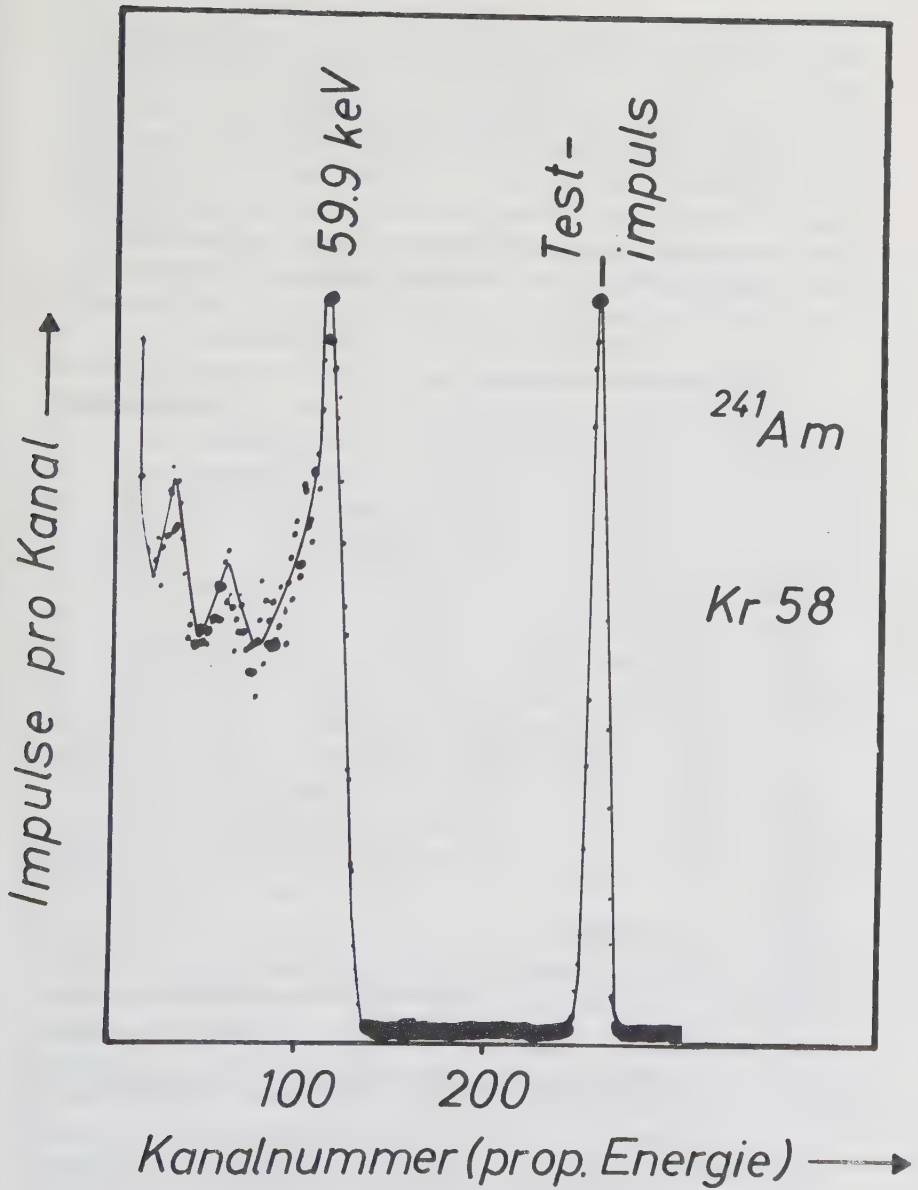


Abb. 27: ^{241}Am - γ -Spektrum aufgenommen mit einem HgJ_2 -Detektor (Sublimation nach Abb. 7; kontaktierte Fläche 20 mm^2 , Dicke 0.4 mm , Betriebsspannung 600 V)

wegen des hohen Untergrundes schwer bestimmen (ca. 10 keV). Ferner konnte bei der Aufnahme der Spektren beobachtet werden, daß sich die Auflösung, die Intensitäten der Linien zueinander und die Impulshöhe in Abhängigkeit von der Betriebszeit veränderten. Bei einigen Kristallen wurden die Impulse nach wenigen Minuten so klein, daß die Linien vom Rauschen nicht mehr zu trennen waren. Bei anderen Detektoren stieg nach einiger Zeit die Impulshöhe, und statt eines Peaks konnten mehrere Linien aufgelöst werden (Abb. 28). Nach dem Abschalten der Betriebsspannung wur-

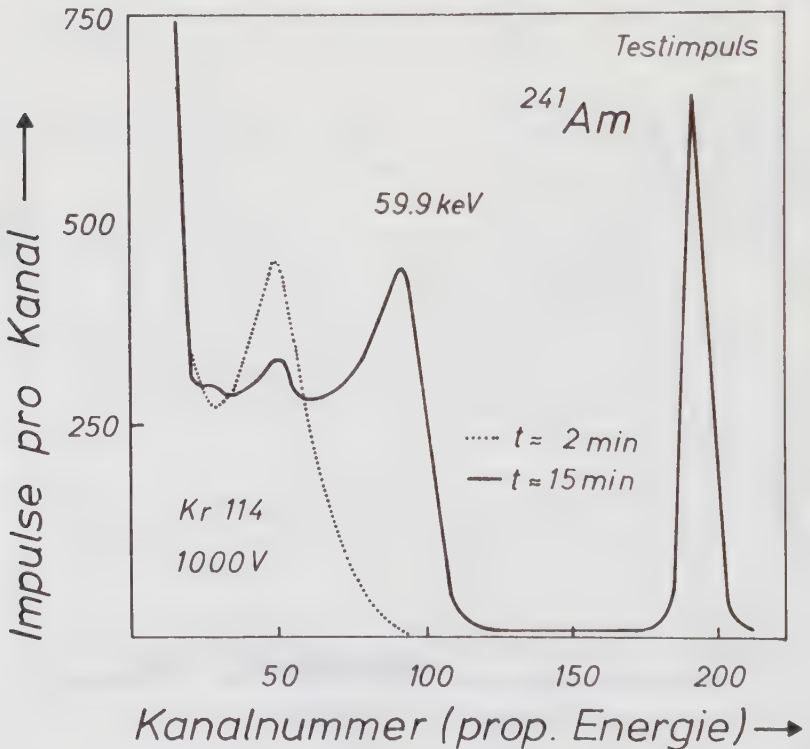


Abb. 28: Zeitverhalten eines HgJ_2 -Detektors
(Sublimation nach Abb. 7; kontaktierte Fläche
 ϕ 3 mm, Dicke 0.4 mm):
 ^{241}Am - γ -Spektrum aufgenommen nach 2 und 15 Min.
Betriebszeit (Polarisationsverhalten B)

den noch einige Minuten lang Impulse anderer Polarität beobachtet. Wurde die positive Elektrode, statt wie üblich die negative Elektrode, der Detektoren, mit γ -Quanten bestrahlt, so verschlechterten sich die Spektren dadurch, daß ein höherer Untergrund die Auflösung mehrerer Linien erschwerte.

In einer Vielzahl von Veröffentlichungen berichten andere Arbeitsgruppen über die Messungen von γ -Spektren mit den von ihnen hergestellten Detektoren (4,7,44,45,128,131,132,143,147,155,159,160,162,167,169,171,175,177-179,181,193,194,202): Meist wurden die zu kontaktierenden Kristallflächen, wie bei uns, mit dem Mikroskop ausgesucht⁽¹⁸⁰⁾. Vereinzelt wurde versucht, Kristallstellen mit besonders guter Ladungsträgersammlung zu finden, indem die Kristalle mit Licht (LSS: Light Spot Scanning⁽¹⁸⁰⁾) oder einem feinen ($\varnothing = 0.1$ mm) γ -Strahl abgerastert wurden^(160,172).

Bei der Aufnahme der γ -Spektren wurden vielfach Blenden verwendet, um nur die empfindlichen Stellen der Kristalle zu bestrahlen^(136,143,171,175). Geringe Verschiebungen des Detektors (0.1 mm) brachten oft schon deutliche Verschlechterungen^(136,159). Eine bessere Sammlung der Löcher bei dicken Kristallen (3 mm) ließ sich in einigen Fällen auch durch quasi-sphärische Kontakte⁽²⁴⁴⁾ erreichen^(143,167). Ferner wurde vielfach eine speziell auf das hochohmige HgJ_2 abgestimmte Elektronik verwendet⁽²³⁰⁾. Sogar neue Meßprinzipien wurden entwickelt⁽¹⁵⁰⁾.

In Tabelle 5 sind für verschiedene γ -Präparate die bisher erreichten maximalen Auflösungen zusammengestellt. Da solche Detektoren noch nicht käuflich zu erwerben sind, muß angenommen werden, daß mit der Mehrzahl der hergestellten HgJ_2 -Zähler nur geringere Auflösungen erreicht werden. In den meisten Labors wurde, wie bei uns, beobachtet, daß sich die Detektoreigenschaften nach dem Anlegen der Spannung veränderten (s. auch Abschn. 4.7.5 A,C,D) (7,136,164,167,194,202, s.a. 131,132,178). Zusätzlich trat vielfach bei Bestrahlung der Kristalle mit hohen Impulsraten eine Verschlechterung der Spektren auf^(136,143,193,194,167).

T a b e l l e 5

γ - Präparat	Energie in keV	Auflösung in keV	Veröffentlichung
^{55}Fe	5.89	0.55	(159)
^{241}Am	59.5	1.2	(162)
^{57}Co	122	2	(162)
^{137}Cs	662	4.5	(162)
^{60}Co	1330	aufgelöst	(159)

4.7.5 Polarisisationseffekte

Nach der Messung der Photoleitung (s. Abschn. 4.6) der Spannungsfestigkeit (s. Abschn. 4.7.1), des Dunkelstromes (s. Abschn. 4.7.2) des Photostroms bei Röntgenbestrahlung (s. Abschn. 4.7.3) und der γ -Spektren (s. Abschn. 4.7.4) stellte sich heraus, daß sich die elektrischen Eigenschaften unserer HgJ_2 -Kristalle beim Betrieb zeitlich stark veränderten und oft erst nach Stunden quasi-stationäre Zustände erreicht werden konnten. Durch Vergleich der einzelnen Untersuchungen konnten wir unsere Detektoren auf Grund ihres zeitlichen Verhaltens in zwei Gruppen unterteilen:

A) Nach dem Einschalten oder bei der Erhöhung der Spannung sank der Dunkelstrom von einem hohen Anfangswert steil ab, um sich nach Stunden asymptotisch einem Grenzwert zu nähern. Auch der von Röntgenstrahlen erzeugte Photostrom wurde mit der Zeit kleiner. Bei der Bestrahlung mit γ -Quanten nahmen Höhe und Häufigkeit der Impulse ab, so daß schon nach einigen Minuten einzelne Linien vom Rauschen nicht mehr zu trennen waren. Mit diesen Kristallen konnten daher keine γ -Spektren aufgenommen werden.

B) Nach dem Anlegen der Spannung fiel der Dunkelstrom bzw. bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen der Photostrom zunächst wie im Fall A steil ab, um jedoch nach Durchlaufen eines Minimums langsam asymptotisch zu einem Sättigungswert anzusteigen. Bei der Bestrahlung mit γ -Quanten nahm

nach einigen Minuten die Impulshöhe zu. Statt einem breiten Peak ließen sich mehrere Spektrallinien auflösen. Die Intensitätsverhältnisse änderten sich. Mit diesen Kristallen konnten γ -Spektren aufgenommen werden.

Ein Zusammenhang zwischen dem zeitlichen Verhalten dieser beiden Typen und der Züchtungsmethode, der Orientierung der Kristalle, der Präparationsmethode, den Kontakten oder anderen Einflüssen war nicht zu finden. Oftmals zeigten sogar Kristallscheiben aus einem Kristall unterschiedliches Zeitverhalten (A und B, s. Abb. 23).

Von vielen anderen Arbeitsgruppen wurden, wie schon erwähnt, ebenfalls Veränderungen von Dunkelstrom, Photostrom und Detektoreigenschaften von HgJ_2 -Kristallen während des Betriebes beschrieben, die allgemein als Polarisations-effekte bezeichnet werden. Bei den meisten Kristallen trat, wie bei uns, eine "negative Polarisation" (Fall A) auf (119, 153, 167, 194, 202). Fall B wurde jedoch in der Literatur nicht beschrieben.

Zusätzlich wurden folgende Polarisationsarten beobachtet:

C) positive Polarisation: Nach dem Anlegen der Spannung trat langsam eine Verbesserung der Spektren ein. Die Effizienz stieg asymptotisch zu einem Grenzwert an (7, 194, 202).

D) Die besten Spektren konnten erst nach einigen Minuten Betriebsdauer aufgenommen werden. Danach war eine deutliche Verschlechterung der Detektoreigenschaften zu beobachten (167, s.a. 131).

E) Während sich die zeitlichen Veränderungen der in A-D geschilderten Vorgänge über mehrere Sekunden bis zu einigen Stunden erstreckten, zeigten einige Kristalle schon praktisch nach dem Anlegen der Spannung ein stationäres Verhalten, so daß Polarisations-effekte die elektrische Messung nicht beeinflussten (162, 179, 194, 202).

Ein Vergleich mit Arbeiten über andere, vor allem hochohmige Photoleiter- und Detektormaterialien zeigt, daß ebenfalls starke Polarisations-effekte (meist negative Polarisation) beschrieben wurden. Während sie bei HgJ_2 und CdTe schon beim Anlegen des elektrischen Feldes be-

obachtet werden, treten sie bei den anderen Materialien (z. B. Diamant) erst bei der Bestrahlung mit Licht oder γ -Quanten auf.

Als Ursache für die negative Polarisierung wird die Existenz tiefliegender Zentren angenommen. Entweder werden diese nach dem Anlegen bzw. bei der Bestrahlung der Detektoren ionisiert oder es werden freie Ladungsträger von ihnen eingefangen. In beiden Fällen wird hierdurch eine Raumladungszone und damit ein inneres elektrisches Feld aufgebaut. Es wirkt dem äußeren elektrischen Feld entgegen, so daß die effektive Feldstärke herabgesetzt wird. Dies entspricht nach Gleichung (9) einer Verkleinerung des Schubweges. Die Eigenschaften des Detektors verschlechtern sich. Die Impulshöhen nehmen ab. Gleichzeitig sinkt der Dunkelstrom, der spezifische Widerstand scheint zuzunehmen. Bei sehr starker Polarisierung kann das effektive Feld nicht mehr durch den Kristall greifen. Aus einem Teil des Kristalls werden die entstehenden Ladungen nicht mehr ausgeräumt.

Die positive Polarisierung (Fall C) kann durch eine Umkehrung der oben geschilderten Vorgänge, Fall B und D durch das gleichzeitige Vorhandensein von positiver und negativer Polarisierung, deren Zeitkonstanten jedoch unterschiedlich groß sind, erklärt werden.

Um detaillierte Kenntnisse über den genauen Mechanismus zu bekommen, wurden für andere Materialien bereits umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Die hierauf beruhenden Modelle und Rechnungen können meist jedoch nur einen Teil der auftretenden Phänomene beschreiben⁽²⁴⁴⁻²⁴⁸⁾.

So sind beispielsweise die Polarisationserscheinungen des CdTe bis heute noch nicht im Detail verstanden⁽²⁴⁹⁾. Zur Klärung der genaueren Polarisationsmechanismen bei HgJ_2 sind bisher kaum Messungen durchgeführt und nur wenige Vorschläge gemacht worden^(119,166,171,202). Lediglich die Existenz tiefliegender Zentren konnte von uns und anderen Arbeitsgruppen (s. Abschn. 4.6) nachgewiesen werden.

Einige Arbeitsgruppen vermuten, daß die Polarisations-effekte bei HgJ_2 jedoch nicht nur auf das Vorhandensein tiefer Haftstellen zurückzuführen sind. Beim Anlegen der

Spannung sollen auch Cu^+ -, Ag^+ - und J^- -Ionen im Zwischen-
gitter wandern^(7,119,136).

Schließlich könnte man auf Grund der Polarisationserscheinungen annehmen, daß HgJ_2 selbst - wenn auch in einem geringen Maße - Ionenleitung besitzt. Dagegen spricht allerdings die berichtete Existenz polarisationsfreier Kristalle (s. Fall E).

4.7.6 Vorschläge zur Unterdrückung der Polarisation

Zur Unterdrückung von Polarisationseffekten bei Detektoren sind mehrere Methoden bekannt:

Gepulste Spannung

Eine Depolarisation ließ sich erreichen, wenn die Detektoren periodisch kurzgeschlossen⁽²⁴⁷⁾ oder mit Spannung anderer Polarität betrieben wurden⁽²⁵⁰⁾.

Betriebstemperatur

Eine Erhöhung⁽²⁵⁰⁾ oder Erniedrigung^(247,248) der Betriebstemperatur führte bei einigen Detektormaterialien zur Verringerung der Polarisationseffekte.

Beleuchtung

Durch Dauerbeleuchtung der Detektoren mit Licht geeigneter Wellenlänge konnten konstante Zählraten erreicht werden⁽²⁴⁸⁾. Periodisches Bestrahlen der feldfreien Kristalle mit Licht führte zur Depolarisation⁽²⁵⁰⁾.

Bei HgJ_2 -Detektoren wurden die drei obengenannten Verfahren noch nicht ausprobiert, da diese die breiten Anwendungsmöglichkeiten einschränken und den problemlosen Einsatz von kleinen HgJ_2 -Zählern bei Raumtemperatur zum Teil unmöglich machen würden. Weißes Licht führte bei feldfreien HgJ_2 -Kristallen zur Depolarisation⁽¹⁶⁷⁾. Eventuell ließe sich an einen gepulsten Betrieb beim Nachweis von Röntgenstrahlimpulsen denken.

Dünne Kristallscheiben

Bei HgJ_2 ⁽¹⁷¹⁾ wie auch bei anderen Detektormaterialien^(247, 248) konnten bei Verwendung von genügend dünnen Kristallscheiben die Polarisationserscheinungen weitgehend unterdrückt werden. Die Nachteile der dünnen Kristalle sind die geringe Nachweiseffizienz und die geringe mechanische Belastbarkeit.

Kompensation

Um die tiefliegenden, die Polarisation hervorrufenden Akzeptoren zu kompensieren, wurden von Hyder⁽¹¹⁹⁾ HgJ_2 -Kristalle mit Silber dotiert. Mit solchen Detektoren gelang es, beim Nachweis von kurzen Lichtimpulsen (ms, 2.1 eV) das Ausgangssignal ohne zeitlichen Abfall aufzunehmen. Messungen des Dunkelstroms und des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Zeit zeigten jedoch, daß durch die Dotierung der negative Polarisationsseffekt bei Anlegen der Spannung nicht beseitigt werden konnte.

"Polarisationsfreie Kontakte"

Durch die Verwendung von asymmetrischen Kontakten, von denen der eine injizierend, der andere sperrend ist, wurde bei vielen Detektormaterialien durch Ladungsneutralisation die Polarisation unterdrückt^(40, 247, 248). Nach den bisherigen Messungen wird allgemein angenommen, daß alle für HgJ_2 bekannten Kontakte sperren^(97, 166, 167). Hierfür sprechen auch Untersuchungen des photovoltaischen Effekts (s. auch 187). Nur Hyder schließt aus seinen Messungen auf Ohmsche Kontakte. Versuche mit verschiedenen Kontaktkombinationen (C-Au⁽¹³⁶⁾, Pd-C⁽¹⁷¹⁾) brachten keine Erfolge. Bei der geringen Auswahl von möglichen Kontaktmaterialien für HgJ_2 (s. Abschn. 3.8.5) dürfte es schwierig sein, polarisationsfreie Kontakte zu finden.

4.7.7 Mögliche Ursachen für schlechte elektrische Eigenschaften

Defekte im Kristallvolumen

Die elektrischen Eigenschaften der Kristalle werden durch das Vorhandensein von Akzeptoren, Donatoren, Haftstellen und Rekombinationszentren (s. Abschn. 2.2.4) bestimmt. Sie entstehen durch die beim Wachstum eingebauten Fremdatome sowie gebildeten Eigenfehlstellen und Gitterdefekte.

Gitterdefekte: Im Abschnitt 3.5 (s.a. 96, 158, 174, 219) wurde bereits geschildert, daß für ein ungestörtes Wachstum von HgJ_2 -Kristallen die Reinheit und Stöchiometrie des Ausgangsmaterials eine große Rolle spielen. Ebenfalls wurden einige mögliche Ursachen für die Entstehung von Gitterdefekten beim Vergleich der unterschiedlichen Züchtungsmethoden aufgezeigt (s. Abschn. 3.6).

Fremdatome: Eigene und veröffentlichte chemische Analysen (Tab. 4) zeigten, daß die Verunreinigungskonzentrationen der HgJ_2 -Kristalle bei den meisten Elementen unter 1 ppm, bei einigen wenigen im ppm-Bereich lagen. Welche Fremdatome besonders die elektrischen Eigenschaften der Detektoren verschlechtern, konnte jedoch noch nicht eindeutig festgestellt werden. Es wird vermutet, daß C, O, $\text{Cl}^{(167)}$, Cu, $\text{Ag}^{(136)}$ hierfür in Frage kommen, da sie in erhöhten Konzentrationen gefunden wurden, oder ihre Nachweisgrenzen sehr hoch lagen. Eine Zuordnung von einzelnen Störstellen zu Lumineszenzlinien (s. Abschn. 4.5.3) und zu den bei TSC- und Photoleitungsmessungen (s. Abschn. 4.6⁽²⁰³⁾) gefundenen Niveaus war bisher nicht möglich. Bei uns durchgeführte ESR-Messungen konnten ebenfalls keine Anhaltspunkte liefern. Dotierungsexperimente (von Schieber, Ruzicka) mit SbJ_3 , BiJ_3 , NH_4J , PbJ_2 , $\text{TeJ}^{(174)}$ bzw. NaJ , CdJ_2 , KJ , SrJ , $\text{NH}_4\text{J}^{(118)4}$ dienten bisher nur dazu, das Kristallwachstumsverhalten zu beobachten und Veränderungen der Leitfähigkeit und der Umwandlungstemperaturen festzustellen.

Eigenfehlstellen: Auf Grund der unterschiedlichen Dampfdrücke von J_2 , Hg und HgJ_2 ist eine reproduzierbare Her-

stellung von stöchiometrischem Ausgangsmaterial und Kristallen bei HgJ_2 sehr schwierig. Es ist daher anzunehmen, daß die Kristalle eine erhebliche Zahl von Eigenfehlstellen besitzen. Untersuchungen über den Einfluß von Unstöchiometrien auf die Eigenschaften der Kristalle mit Zugaben von Hg bzw. J_2 -Überschüssen wurden bei uns und von Schieber et al.^(173,174) durchgeführt. Auf Grund der z. T. zu hohen Überschüsse, die vor allem auch das Wachstum der Kristalle stark behinderte (s. Abschn. 3.5.2), und der bisher fehlenden quantitativen Analysen des Hg- J_2 -Verhältnisses ergaben unsere Messungen sowie die μi -Bestimmungen⁽¹⁷³⁾ und TSC-Messungen⁽¹⁷³⁾ im wesentlichen nur, daß größere Abweichungen von der Stöchiometrie die Kristallqualität herabsetzten. Während wir Überschüsse von Hg oder J_2 mit der Exzitonenlumineszenzspektroskopie noch nicht sicher nachweisen konnten (s. Abschn. 4.5.3), stellten wir bei der Auswertung der DTA-Messungen Unstöchiometrien im HgJ_2 -Material fest (s. Abschn. 4.3).

Oberflächendefekte

Wie der Vergleich mit anderen Detektormaterialien zeigt, werden die elektrischen Eigenschaften, insbesondere die Polarisations-eigenschaften der Detektoren, sehr wesentlich von den Oberflächendefekten beeinflusst. So können bei HgJ_2 durch die chemischen Lösungsmittel, die beim Sägen und Polieren verwendet werden und die in den Kontaktsuspensionen und Abdecklacken vorhanden sind, unerwünschte Oberflächenschichten erzeugt werden, indem Fremdatome adsorbiert oder Atome und Moleküle aus der Oberfläche herausgelöst werden. Über die von den Ätzgruben hervorgerufene geringe Spannungsfestigkeit wurde schon in Abschnitt 4.7.1 berichtet. Matte Oberflächen nach dem Ätzen zeigten, daß Rückstände auf den Oberflächen blieben. Oftmals war auch bei glänzenden Flächen nach einiger Zeit eine Trübung feststellbar. Da die meisten Lösungsmittel verschiedene Löslichkeiten für J_2 , Hg und HgJ_2 besitzen, können unstöchiometrische Oberflächen entstehen. Wurden die Kontakte aus Temperol mit organischen Lösungsmitteln entfernt,

so hatte die Fläche unter den Kontakten ein anderes Aussehen als unmittelbar vor der Kontaktierung. Hyder berichtete, daß das im Aquadag enthaltene Ammoniak in die Kristalle eindiffundierte und die γ -Empfindlichkeit herabsetzte⁽¹¹⁹⁾. Werden Kontaktmaterialien auf HgJ_2 in Vakuumapparaturen aufgedampft, so ist zu befürchten, daß durch die unterschiedlichen Dampfdrücke (s. Abschn. 3.6.2) Jod in erhöhtem Maße unter Zurücklassung von Jodfehlstellen und metallischem Quecksilber freigesetzt wird. So zeigten Untersuchungen^(130,132), daß der Dunkelstrom bei Detektoren, die unter Vakuum betrieben wurden, schon nach kurzer Zeit deutlich anstieg, und die Detektoreigenschaften sich verschlechterten. An der Luft konnten dagegen auch ohne Verwendung von Abdecklacken Detektoren nach langer Zeit (eigene Messung: bisher 9 Monate; andere Messungen: 1-2 Jahre^(159,230)) betrieben werden.

Es ist anzunehmen, daß eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften von HgJ_2 in sehr starkem Maße durch Defekte hervorgerufen wird, die durch die bisher nicht kontrollierbaren mechanischen Verspannungen der Kristalle bei der Präparation besonders an der Oberfläche entstehen, aber auch noch tief in das Kristallvolumen reichen können. Hierdurch lassen sich die unterschiedlichen Polarisationserscheinungen von Kristallscheiben erklären, die wir aus einem Kristall herausgeschnitten und mit vollkommen identischen Präparationsmethoden bearbeitet hatten. Ein Nachweis der durch die Präparation entstandenen Verspannungen gelang durch die in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Aufnahmen der orts aufgelösten Exzitonenlumineszenzspektren (s. Abb. 21).

5. Ausblick

Die bisher erschienenen Veröffentlichungen zeigen, daß HgJ_2 -Kristalle als Detektoren geeignet sind, da mit ihnen Photozellen für Röntgenstrahlen und γ -Detektoren mit hoher Auflösung und für einen weiten Anwendungsbereich gebaut werden konnten (s. Tab. 5; s. a. 4,161,163). Teilweise konnten sogar gleiche oder bessere Detektoreigenschaften

als bei CdTe erreicht werden (s. z.B. 58). Für eine technische Anwendung ist es jedoch erforderlich, neben einer weiteren Verbesserung der Kristallqualität, eine reproduzierbare Herstellungsmöglichkeit von Detektoren mit den bisher schon gelegentlich erreichten Eigenschaften zu entwickeln. Hierzu sind weitere Untersuchungen und die Anwendung anderer Charakterisierungsmethoden nötig. Vor allem gilt es, den Einfluß der Fremdatome, der Stöchiometrie und der Präparation genauer zu verstehen.

Die Voraussetzungen hierzu sind bei einer Fortführung der Arbeit durch die Züchtungsmöglichkeit von großen HgJ_2 -Kristallen nach dem von uns entwickelten Sublimationsverfahren (s. Abschn. 3.5.3) gegeben. Die Kristalle lassen sich mit der orts aufgelösten Exzitonenlumineszenzspektroskopie (s. Abschn. 4.5.3) auf ihre Homogenität und auf Verspannungen hin überprüfen. Zur Senkung der Fremdatomkonzentrationen kann das von uns selbst synthetisierte HgJ_2 -Ausgangsmaterial mit den beschriebenen und teilweise erprobten Methoden nachgereinigt werden (s. Abschn. 3.3.2). Bei den gleichzeitig durchzuführenden chemischen Analysen können durch Verwendung von Eichsubstanzen, anderen Apparaturen oder Nachweismethoden die Nachweisgrenze (s. Abschn. 4.1) für einige Elemente noch gesenkt werden. Durch die Züchtung von Kristallen mit geringen genau analysierten Dotierungen muß versucht werden, einzelne Störstellen den Lumineszenzspektrallinien und den durch TSC- und Photoleitungsmessungen bestimmten Niveaus zuzuordnen.

Für eine Untersuchung der Stöchiometrie und zur Stöchiometrie-einstellung des Ausgangsmaterials ist neben den TSC- und Photoleitungsmessungen eine Analyse des Hg-J_2 -Verhältnisses notwendig. Hierzu kann die Durchführung von DTA-Messungen dienen. Andere Analysenmethoden wie z.B. eine Titration von Jod oder eine elektrochemische Methode⁽²⁵¹⁾ müssen erprobt werden. Gleichzeitig ließe sich feststellen, ob nicht auch durch Jodlösungsverfahren ein hoher Grad von Stöchiometrie - eventuell sogar reproduzierbarer als bei Sublimationsverfahren - erreicht werden kann. Ferner ist zu klären, ob nicht ein Joduntersuchung durch

Temperung der Kristalle unterhalb des Umwandlungspunktes in Jodatmosphäre beseitigt werden könnte. Dies gilt auch für die Ausdiffusion von Jodüberschuß. Eine Analyse für die Wirksamkeit der Prozesse wäre durch Verwendung und anschließendem Nachweis von radioaktiven Jodisotopen zu versuchen.

Bei der Untersuchung der Polarisationserscheinungen ist vor allem eine Klärung wichtig, inwieweit HgJ_2 selbst ionenleitend ist, bzw. Atome im Zwischengitter bei angelegter Spannung wandern können (z.B. Untersuchung der Temperaturabhängigkeit).

Um eine verbesserte Durchführung der elektrischen Messungen (γ - und Röntgendetektoreigenschaften, Dunkelstrom, Photoleitung, μ, τ und $\mu\tau$ -Produkt) zu ermöglichen, ist vor allem eine Weiterentwicklung der Präparationstechnik notwendig. Es muß versucht werden, jede mechanische Beanspruchung der Kristalle zu vermeiden und das Dünnätzen ohne Bildung von Ätzgruben beispielsweise mit strömenden Lösungsmitteln oder Säuren zu erreichen. Eine Überprüfung der Oberflächenqualität und der Verspannungen ist mit der orts aufgelösten Lumineszenzspektroskopie, der Reflexionsmessung sowie mit der LLS-Methode oder eventuell mit dem EBIC-Verfahren (Electron-Beam-Induced-Current) möglich. Um ein solch großes Arbeitsprogramm bewältigen und die z.T. sehr aufwendigen Messungen durchführen zu können, ist eine enge Zusammenarbeit mit anderen Labors erforderlich. Ferner ist ein erweiterter Austausch von HgJ_2 -Kristallen verschiedener Züchter anzustreben, da auf Grund der verschiedenen Meßmethoden und Präparationstechniken oftmals ein Vergleich der veröffentlichten Messungen kaum möglich ist.

6. Zusammenfassung

Bei einem Vergleich der binären Verbindungen schien uns HgJ_2 auf Grund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften die Substanz zu sein, die am besten für den Bau von kleinen, bei Raumtemperatur arbeitenden Strahlungsdetektoren geeignet ist.

Mit dem Gaszonensublimationsverfahren gelang es, $\alpha\text{-HgJ}_2$ -Kristalle zu züchten, deren Flächen ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) hohe Oberflächenperfektion besaßen und daher ohne Präparation vor allem für optische Messungen verwendet werden konnten. Mit der Sublimation im bewegten einfachen Gradienten ließen sich auf Grund der verwendeten Ampullengeometrie und der Ölbadheizung große $\alpha\text{-HgJ}_2$ -Kristalle (20 g) züchten. Ferner gelang es zum ersten Mal HgJ_2 -Kristalle aus Jodlösungen abzuscheiden.

Um die Züchtung aus Jodlösungen durchführen zu können, wurde das Phasendiagramm $\text{J}_2\text{-HgJ}_2$ mit Hilfe der DTA bestimmt. Die Reinheit der Kristalle wurde mit spektrochemischen und massenspektrometrischen Analysen sowie mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop überprüft. Mit der DTA konnten Unstöchiometrien nachgewiesen werden. Lumineszenz- und Reflexionsmessungen dienten dazu, die Homogenität sowie präparationsbedingte Verspannungen und Beschädigungen der Kristalle festzustellen. Mit den hergestellten Detektoren wurden γ -Spektren aufgenommen und der Photostrom bei Röntgenbestrahlung gemessen. Es wurden hierbei starke Polarisationserscheinungen beobachtet.

Um einen Überblick über den heutigen Entwicklungsstand von HgJ_2 zu geben, wurden die Arbeitsgruppen, die sich zur Zeit mit HgJ_2 beschäftigen, sowie die von ihnen verwendeten Züchtungsverfahren und Untersuchungen zusammengestellt und mit unseren Züchtungsergebnissen und Untersuchungen verglichen.

Anhang A I

Eigenschaften von HgJ_2

Ordnungszahlen	Hg : 80 J : 53		
Molekulargewichte	Hg : 200.59	J : 126.904	HgJ_2 : 454.399
Bandabstand [eV] (55,97)	RT : 2.13	77 K : 2.29	400 K : 2.31
Energie pro Elektron-Loch-Paar [eV]	exp.: 4.15 ^(46,159,193) ; 4.3 ⁽¹³¹⁾ ; 4.9 ⁽¹⁶⁴⁾ theor.: 4.8-7.0 ^(50,51)		
Gitter	Schichtengitter, leicht spaltbar nach (001)		
Umwandlungs-temperatur	$\alpha\text{-HgJ}_2 \xrightleftharpoons{135^\circ\text{C}^*} \beta\text{-HgJ}_2$ rot gelb Literaturwerte T_U : 127°C - 138°C ^(65,118,209)		
	$\alpha\text{-HgJ}_2$ rot	metastabil orange	$\beta\text{-HgJ}_2$ gelb
Kristallstruktur	tetragonal HgJ_2 -Gittertyp		orthorombisch HgBr_2 -Gittertyp
Raumgruppe (65)	$P4_2/nmc-D_{4h}^{15}$		$Cmc2_1-C_{2v}^{12}$
Gitterkonstante [Å]	$a = 4.361^{(210)}$ $c = 12.450^{(210)}$	$a = 24.85^{(210)}$ $c = 24.85^{(210)}$ $a = 8.78^{(212)}$	$a = 4.702^{(210)}$ $b = 7.432^{(210)}$ $c = 13.872^{(210)}$
	s.auch (46,65,211)		
Moleküldurchmesser [cm]	$5.055 \cdot 10^{-8}^{(65)}$		
Härte	2 (gemessen an gepreßten Pillen)		
Schmelzpunkt [°C]	HgJ_2 : 251*	J : 113*	(s. auch 65,209)
Eutektischer Punkt	102 °C bei 91.5 Mol% J ₂ - 8.5 Mol% HgJ_2 * 101.4 °C bei 86 Mol% J ₂ - 14 Mol% HgJ_2 ⁽²¹³⁾		

Dampfdruck [Torr]	bei T °C	von HgJ ₂	von J ₂	von Hg
(65)	21	$5 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-4}$
(126)	80	$4 \cdot 10^{-3}$	15.1	0.1
	100	$2.3 \cdot 10^{-2}$	47.5	0.3
	120	$12.5 \cdot 10^{-2}$	113.5	0.8
	130	$2.5 \cdot 10^{-1}$	157.3	1.5
	184	4.4	680	
	260	88.3		100
	357	800		765
Dichte [g/cm ³]	bei T °C	von HgJ ₂	von J ₂	
(65)	RT	6.3	5	
(s. a. 151)	113		4	
	125	6.23		
	127	6.09		
	260	5.2		
Anzahl der Atome/cm ³	$2.54 \cdot 10^{22}$			
Ausdehnungs- koeffizient	räumlicher:	$18^{\circ}\text{C} - 125^{\circ}\text{C}$	$140 \cdot 10^{-6}$ ⁽⁶⁵⁾	
	linearer :	"	$6 \cdot 10^{-5}$ ⁽⁴⁶⁾	
spezifische Wärme [cal/g K]	0.032 ⁽²¹⁴⁾			
dynamische Viskosität [g/s cm] (400 K)	$170.5 \cdot 10^{-6}$ ⁽²¹⁴⁾			
Wärmeleit- fähigkeit [cal/cm s K] (400 K)	$7.5 \cdot 10^{-6}$ ⁽²¹⁴⁾			

Beweglichkeit [cm ² /Vs]		Elektronen	Löcher
	$\mu_{\parallel}$ (RT) (46,75)	100	4
	$\mu_{\perp}$ (RT) (46,75)	65	
	weitere Angaben: (RT) (44,131,132,147 159,164,193)	3-120	1-4
	μ_{Hall} (77 K) μ (4 K)	200 ⁽¹⁰⁷⁾	$6 \cdot 10^4$ ⁽¹⁹⁸⁾
Lebensdauer [ns]	τ (90) weitere Angaben (147)	100	10
$\mu\tau$ -Produkt [cm ² /V]	max. (173) weitere Angaben (7,131,132,159, 160,175)	10^{-4} $10^{-4}-6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}-5 \cdot 10^{-8}$
E-Feld [V/cm]	* weitere Angaben (119,131,143, 162,193)		
spezifischer Widerstand	$10^{13} \Omega \text{ cm}$ * , (107,131,132)		
Schwächungs- koeffizient	s. Abb. 2		
Absorptions- kanten		Hg	J
	K	83.102	33.317
	L ₁	4.842	5.188
	L ₂	14.209	4.852
	L ₃	12.283	4.557
	M ₁	3.562	1.072
	M ₂	3.280	
	M ₃	2.847	
	M ₄	2.385	
	M ₅	2.295	

chemisches Verhalten (65)	gegenüber Metallen: aggressiv, Bildung von Amalgamen und Metalljodiden		
	gegenüber Methanol Azeton KJ H ₂ O Königswasser gut löslich		
	gegenüber CCl ₄ , H ₂ O Essigsäure kaum löslich		
	Verhalten gegenüber Licht photoempfindlich (65,68,69)		
physiologisches Verhalten	giftig		
Abdampfgraten g/cm ² s (RT)	Vakuum	3 · 10 ⁻⁵ (56)	
	Luft	10 ⁻⁹ (56)	
Lumineszenz (1.2 K)	$\lambda_A = 5320$	$\lambda_B = 5600$	$\lambda_C = 6250$
Exzitonen- radius $\bar{a}$	$n = 1 : 35$ $n = 2 : 140$		
andere Hg-J- Verbindungen	Hg ₂ J ₂ Umwandlungspunkt 70°C Farbe gelb (T < 70°C) rot (T > 70°C) schwarz (nach Lichteinwirkung)		

A n h a n g A I I

HgJ₂ : Arbeitsgruppen, Züchtungsverfahren, Untersuchungsmethoden, Veröffentlichungen

In der Tabelle Teil A sind einige ältere Arbeiten (vor 1975) mit aufgeführt, die im Hinblick auf die Züchtung oder Untersuchung an HgJ₂ eine gewisse Bedeutung erlangt haben.

Um einen Überblick über den Forschungsaufwand der letzten Jahre an dieser Substanz zu bekommen, sind ferner in der Tabelle Teil A und B möglichst vollständig die Arbeitsgruppen zusammengestellt, die sich ab 1975 und später mit der Züchtung von HgJ₂-Einkristallen⁺⁾ beschäftigt haben. Außerdem sind ihre Züchtungs- und Untersuchungsmethoden und die von ihnen veröffentlichten Arbeiten aufgeführt. Um abschätzen zu können, inwieweit noch heute ihr Interesse an dieser Substanz besteht, ist das Erscheinungsjahr ihrer jüngsten Veröffentlichung angegeben. (Über die heutigen Aktivitäten auf dem Gebiet der HgJ₂-Züchtung wurde auch schon in Abschnitt 3.1 berichtet). Zusätzlich ist bei den einzelnen Labors vermerkt, wenn sie auch andere Substanzen, die als γ -Detektor in Frage kommen (s. Abschn. 2.3) oder verwendet werden, gezüchtet oder untersucht haben. In Teil A der Tabelle sind Arbeitsgruppen zusammengefaßt, die sich ausschließlich mit der Grundlagenforschung an HgJ₂ befaßt, in Teil B alle Labors, die HgJ₂ im Hinblick auf seine Anwendung als γ -Detektor gezüchtet haben. Forschungsgruppen, die keine Kristalle gezüchtet haben, sind der Übersichtlichkeit halber bei den Labors aufgeführt, deren Kristalle sie vorwiegend untersucht haben.

⁺⁾ Arbeiten, die nicht an HgJ₂-Einkristallen durchgeführt wurden, wurden nicht berücksichtigt, z.B. Messungen an HgJ₂-Schmelzen und Pulvern^(s. z.B. 215,216); IR- und Ramanmessungen^(s. z.B. 217) und Mößbauereffekt⁽²¹⁸⁾ an in Dioxan matrixisoliertem HgJ₂.

AUTOREN	ZÜCHTUNGSMETHODEN	UNTERSUCHUNGEN	VERÖFFENTLICHUNGEN
I Bedroux	Lö: CH ₃ J		x) 1900 (91)
II Monier	Epi: auf Diamant, KCl, MoS ₂ , BaSO ₄ , Topas Euklas, K[Al Si ₃ O ₈] T > 127°C		1954 (92-94)
III Chapur	Sm: 2-Zonen 1-2 cm/Std Lö: Aceton		1955 (95)
IV Newkirk	Wachstumsstudien -80°C ≤ T ≤ 257°C	Kristallograph. Studien	1956 (96)
V Bube	Sub: T > 127°C Lö: Aceton Sm: polykr. Schichten	Optoelektronische Eigenschaften	1957 (97)
VI Kurz	Gel		1966 (98)
VII Kleiber, Roidt Leubold	Lö: KJ versch. Lö-mittel		1968 (99)
VIII Mann Gallman	Lö: HJ, KJ, Aceton Gel + : PbJ ₂	Elektroabsorption Elektrophotolum.	1971 (100-102)
IX Kanzaki Imai	Lö: Aceton Da: polykr. Filme	Exzitonen(Refl.- Absorpt.)	1972 (103)
X Mottler		Lumineszenz	1973 (104)
XI Mikhail, Ahmed Makhlouf	Lö: Aceton	magnetische Sus- zeptibilität	1975 (105)

XII Cauré Tegnetti, Regolini	Sublimiert 120 / 130/ 115°C 1,5 mm/Tag	Photoleitung	1975	(106, 107)
XIII Gross, Shekhamet'ev Novikov, Akopyan Permogorov, Selkin Travnikov, Pimonenko Razbirin	Sub: $T > 127^{\circ}\text{C}$ Lö: Aceton	Exzitonen Exzitonen-Polaritonen Lumineszenz Hochangeregte Exzitonen + : PbJ_2	1975	(108-115)
XIV Burkhard, Clasen	Lö: Aceton	opt. Konst.: im IR	1976	(116)
XV Tani, Ogawa	Lö: Aceton	IR	1976	(117)
XVI Mooser Lévy	Sub + : $\text{PbJ}_2, \text{GeJ}_2, \text{SbJ}_3, \text{BiJ}_3$ $\text{WS}_2, \text{WSe}_2, \text{SnS}_2,$ $\text{HfS}_2, \text{HfSe}_2$	opto-elektrische Messungen	1977	(67)
XVII Ruzicka, Rezabkova Besedicava, Doupovec Stracelsky	Lö: Aceton Dot: $\text{KJ}, \text{NaJ}, \text{CdJ}_2$ $\text{SnJ}_2, \text{NH}_4\text{J}$	Phasenübergänge Leitfähigkeit	1977	(118)
XVIII Hyder	R: WS N_2 Sub: bew 110/114/80 °C 1mm/Tag Dot: AgJ_2	TSC Photolumineszenz Leitfähigkeit	1977	(119)
XIX Anedda, Fortin	Lö: Aceton	Exzitonen	1977	(120, 121)
XX Goto, Nishida Nakaoka	Lö Sub: $T < 126^{\circ}\text{C}$	Exzitonen	1978	(122-124)
XXI Uni Rennes	R: kom			(s. 203)
XXII Perrier, Belouet Aut. E. R. Calaret	Sub: Geplant	Vorversuche zu O-g-Exp	1979	(125, 126)

LABOR?	AUTOREN	ZÜCHTUNGSMETHODEN	UNTERSUCHUNGEN	VERÖFFENTLICHUNGEN
XXIII				
Siemens AG Forschungslab. Rlangen B-D	Willig	R : kom Sub: stat hor 130/100°C	γ -Spektren	x) 1973 (7,83-85, 128)
XXIV				
Calk River Nuclear Lab. Atomic Energy of Canada Ontario	Malm, Raudorf Martini Zonio	Sub: 100-140°C Lö : Aceton	β -Spektren CdTe	1973 (44,45)
XXV				
Juliard Research Lab. Oxhill England		♦ : Si, Ge, CdTe, InP, β -Bi ₂ O ₃		1975 (129)
XXVI				
Comision Nac. de Energia Atomica, Argentina	Grunhut	Lö Sub: TOM ♦ : CdTe	β -Anwend.	1975 (129)
XXVII				
General Analytic Safety Systems, Corp. Princeton New Jersey	Scott			
Dept. of Physics Uni Texas, Austin	Fredericks		Degradation v. γ -Det	1975 (130)
XXVIII				
Inst. of Physics Uni Basel, Schweiz	Zschokke- Granacher	Sub: stat vert. Lö	β -Anwend.	1976 (56)
XXIX				
Lawrence Livermore Lab. Uni California USA	Swierkowski Armontrout Yee, Wichner Sherahman	R : WS Sub: stat 120/118°C bew 120/RT 2mm/Tag ♦ : Si, Ge, CdTe	Monte-Carlo-Ber. v. γ -Spektren Bandstruktur β -Spektren, μ , μ , μ	1976 (54, 131-135)
XXX				
Nuclear Physics Lab. Atomic Energy Research Inst., Seoul, Korea	Moon Kyn Chung Song Won Cho	Lö : Aceton Sub: stat, bew 122/30°C 0.25mm/Tag	β -Spektren	1976 (136)

XXXI	Centre d'Etude Nucléaires Grenoble France	Nicolau Joly	R :Syn,Lö Lö :KJ versach Lö-mittel LiJ J-Kompl. DMSO	1975	(137,138)
XXXII					
a)	Philips GmbH Forschg.Lab. Aachen, BRD	Scholz Puschert	R :ikom, WS Sub:vert TOM	1976	(140-146, 151)
b)	Laboratoires d'Electro- nique et de Physique Appliquée Limeil-Brévannes France	Martin,Fabre Fogarassy Guétin,Brissot Bach (s.XXII)	XXXIIa Sub:eingestellt	1976	(147-149)
c)	Zentrallabor f.Elektro- nik, KFA Jülich, BRD	Kurz	XXXIIa	1978	(150)
d)	Inst. f.Kristallographie Uni Köln, BRD	Haussühl	XXXIIa	1975	(151)
					Thermoelastische Elastische Kon- stanten
					Hg ₂ -Det- system
					TSC A (Flugzeit) + CdTe

LABOR	AUTOREN	ZÜCHTUNGSMETHODE	UNTERSUCHUNGEN	VERÖFFENTLICHUNGEN
XXXIII				
a)	Schieber, Holzer Beinglass, Ofer Dishon, Yaron Lowenthal, Caine	R : kom, Lö, WS, ZR Lö : CH ₃ J, DMSO KJ ₂ H ₂ O-CH ₃ OH Sub: stat ² 150/120°C bew 150/190/125°C 2,4-24mm/Tag TOM: vert T: 4-8°C POCT, POST TOM: hor T: 3-5°C POCT, POST Dot: J ₂ , Hg, SeJ ₃ , BiJ ₃ , NH ₄ J PbJ ₂ , TeJ ₄ + BiJ ₃ , HgS, PbO, PbJ ₂	Röntgenphotoström f-Spektren Atzgruben A ₁ , TSC REM	1978 (152-163)
b)	EG&G, Inc., Santa Barbara Operations, Goleta California, USA	Schieber, Lynn Dunkee, Whited van den Berg Randtke, Ortale Carlston, Sarid Schnepple, Davies Lamonds	A ₁ , TSC, Photopuls Röntgentopographie chem. Analyse A(α)	1978 (164-175)
c)	Lab. of Nuclear Medicine Uni California	Huth, Seibt, Cho Watt, Tove, Slapa Llacer, Singh Dabrowski	f-Spektren Röntgenphotoström Photopuls A(α)	1978 (164-166, 171, 176-179)
d)	Enrico Fermi Inst. Uni California	Economou Turkevich	f-Spektren	1978 (179)
e)	Racah Inst. of Physics Hebrew Uni Jerusalem Israel	Pinsky, Halperin Gelbart, Yacoby	TSC Röntgenlumineszenz	1977 (152, 154)
f)	Electronics Dept., Inst. of Technology Uni Uppsala, Schweden	Boberg, Tove Slapa	LSS + CdTe	1978 (180)
g)	Dept. of Biomed. Engineering Haifa, Israel	Shalev	med. f-Spektrome- ter	1978 (181)

h)	Inst. Fisica: Uni Bari* Uni Lecce* Sezione INFN* CNR-GNEQP* Gruppo Naz. di Struttura del CNR, Italy	Manfredotti, Murri Vasaneli, Quirini de Blasi, Micocci Galassini, Tepore Ruggiero, Catalano Cingolani, Ferrara Lugard, Minafra Cingolani, Adduci	XXXIII a, b + :CdTe	1978	hochangeregte Exzitonen Photoelektr. Messungen Photomagnet. Effekt + PbJ_2 (Det)	(182-187)
XXXXIV						
a)	Lab. de Spectroscopie Uni Strasbourg, France	Schwab, Meyer Prevot, Dorner	R :Syn, WS, ZR Sub: hor, vert bew Vakuu max=119,3 Zonen 1-10 mm/Tag (Lö :Aceton, CH_3J) + : PbJ_2 (Nikitine, Paga Coret, Kleim Sieskind)	1978	chem. Analyse Exzitonen-Lumines- zenz Phonon Dispersion (Photoleitung Exzitonen-Absorp- tion)	(90, 193-200) (188-192)
b)	CRN Strasbourg France	Siffert, Muller Ponpon, Stuck Friant, Scharager	XXXIV a + :CdTe XXI, XXXI, XXXIIa XXXIIb, XXXIVa	1976	Ätzgruben, TSC β -Spektren, + :Si, Ge, CdTe, Diamant TSC / β (α)	(90, 193, 194, 196, 201, 202) (203)
c)	Clarendon Lab. Oxford, England	Bloch, Hodby Jenkins, Stacey	XXXIV a	1978	Halleffekt Cyclotron-Resonanz magn. Leitfähigkeit	(198, 199)
d)	Inst Fisica Uni Modena, Italy* INFN Sez. Bologna Italy	Ottaviani Minder, Majni Canali Alberigi Quaranta	XXXIV a XXVI, XXXII a	1976	β (Flugzeit) + :Si, Ge, CdTe, CdSe, PbJ_2	(75, 90, 204)

LABOR	AUTOREN	ZÜCHTUNGSMETHODE	UNTERSUCHUNGEN	VERÖFFENTLICHUNGEN
XXXV Dept. of Physics Cardiff, U.K.	Hassan, Pearce Edwards	R : WS Sub: bew 105/120/40°C 1,9mm/Tag	Mikro-Det. γ -Spektren	x) 1978 (4,205)
XXXVI Dept. of Physics Uni Utah, Salt Lake City USA	Rosenberger	R : Syn Sub:	mit XXXIIIB	1979
XXXVII a) Inst. f. Werkstoffwissen- schaften, Uni Erlangen BRD	Tomzig	R : Syn(Sub,ZR) Sub: bew 90-127/120-190/ 40-126°C bew 113-125°C/RT 1.4 mm/Tag Lö : Aceton Jod TMM EPI	chem. Analyse Leitfähigkeit Röntgenphotostrom γ -Spektren Exzitonen (Reflexion, Lumineszenz) DTA, ESR, REM	diese Arbeit (208)
b) Siemens AG Forschungslab. Erlangen, BRD	Glasow, Czilius (s. auch XXIII)	XXXVIIa, XXXVIIa, b	γ -Spektren + : CdTe, Si, Ge	(206)
c) Inst. f. Angew. Physik Uni Erlangen, BRD	Möller Kuhnert	XXXVIIa XXXIII a, b	Exzitonen (Reflexion, Lumineszenz)	
d) Inst. f. Angew. Physik Uni Karlsruhe	Klingshirn Kurtze Hoffmann	XXXVIIa, XXXVIIa Lö : Aceton XXXVII a	hochangeregte Exzitonen Photoleitung	1979 (207,208)

SYMBOLS

R:Reinigung, kom:kommerzielles HgJ_2 , Syn:Synthese von hochreinem Hg und J_2 , WS:wiederholte Sublimation
 ZR:Zonenreinigung,

Sub:Sublimation, hor:horizontal, vert:vertikal, stat:statistischer Gradient, bew:bewegter Gradient

TOM:Temperatur-Oszillations-Methode; Da:Dampfphase; Lö:Lösung; Dot:Dotierung; EPI:Epitaxie

*:Züchtung bzw. Untersuchung an Substanzen, die für die Anwendung als J_2 -Detektor interessant sind (Tab.2)

x) :letzte Veröffentlichung oder Mitteilung

Anhang A III

PROZESS- SCHRITT	PRÄPARATIONS- METHODE	LABOR/VERÖFFENTLICHUNGEN
Aufkitten	Leim scotch-tape Silikonleim Temperol Humiseal therm.Kleber Tesaband	XXXIII(159) XXXIII(159) XXXII * * * *
Sägen	mechanisch chemisch 25%KJ-H ₂ O Tri-n-butyl- phosphat	XXXIII(159)/XXXIV(194) * /XXXIII(159)/XXXII XXXIV(203)
Spalten	guter Erfolg schlechter Erfolg	XXXIII XXIX(131)/XXXIV(194,203)/*
Polieren	chem:20%KJ-H ₂ O mech:Al ₂ O ₃ Korund Diamantpaste	XXXIII(159)/XXXII(143)/* */XXXIII(163) XXXII(151) XXXII(151)/*
Ätzen	Methanol 5%KJ 20KJ-H ₂ O	* ✗/XXXIII * ✗/XXXIII(163) XXXIII(159)/XXXIV(20µ/Min.)(194)/*
Versetzungs- ätzen	Methanol Brom-Jod 2%Br-Methanol Äthanol Äthyl-Alkohol	XXXIV(194)(202)/XXXI(137) XXXIII(178) XXXIII(158) XXXIV(194) XXXIV(202)
Kontakte	Kohle Aquadag Temperol Graphitspray Ecco coat Pyrolex Palladium Germanium Natriumsilikatgel Pt Au Ni SnO ₂ Bi, Te, Sr	XXIII(7)/XXX(136) * ✗/XXXIII(16)/XXIX(131) (231)/XXXV(4)/XXXVIII(119) XXXII(143)/XXXIII(175)/* * XVIII(119) XXXIII(153) XXXIV(194)/XXXIII(175) XXXIV(194)/* XXXIII(175) (231) (231)/XXX(136)/XXIII(7)/XXXIII(167) XXIII(7) (231) XXXIII(175)
Schutzlack	Humiseal 1B12 Teflonspray Dow-Corning Sylgard Acrylic Laquer	* /XXXIII(159) XXXIV(194) XXXIII(159)* XXIX(130)

* : diese Arbeit

//

✗ : kein Erfolg

Literaturverzeichnis

- 1) G. Entine, D.A. Garcia, D.E. Tow, Rev. Phys. Appl. 12
(1977) 356
- 2) W. Puschert, H. Scholz, Conf. über med. Technik Heidelberg 1976
- 3) J. Bojsen, N. Rossing, Nucl. Instr. and Meth. 150
(1978) 49
- 4) M.A. Hassan, G. Pearce, J.P.N. Edwards, Phys. med. biol.
23 (1978) 302
- 5) R.N. Beck, Rede gehalten im Stanford Linear Accelerator
Center, Nov. 1973, veröffentlicht
- 6) IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-23 (1978) NR 2
- 7) W.R. Willig, Proc. Int. Symp. CdTe (Strasbourg, 1971)
- 8) G. Stetter, Verhandl. d. DPG 22 (1941) 13
- 9) P.J. van Heerden, Diss. Utrecht 1945
- 10) R. Hofstadter, Nucleonics, 4 No 4 (1949) 2 und 4 No 5
(1949) 29
- 11) A.J. Ahearn, Phys. Rev. 73 (1948) 1113
- 12) L.F. Curtiss, B.W. Brown, Phys. Rev. 72 (1948) 643
- 13) A.J. Ahearn, Phys. Rev. 73 (1948) 524
- 14) A.J. Ahearn, Phys. Rev. 75 (1949) 1966
- 15) M. Georgesco, Compt. Rend. 228 (1949) 383
- 16) H. Kallman, R. Warminsky, Ann. d. Phys. 4 (1948) 69
- 17) R. Frerichs, Phys. Rev. 76 (1949) 1869
- 18) R. Hofstadter, Phys. Rev. 72 (1947) 1120
- 19) K.A. Yamakawa, Phys. Rev. 75 (1949) 1774
- 20) R. Hofstadter, Proc. I.R.E. 38 (1950) 726
- 21) A.W. Hutchinson, Nature 162 (1948) 610
- 22) N. Davidson, A.E. Larsh, Phys. Rev. 74 (1948) 220
- 23) N. Davidson, A.E. Larsh, Phys. Rev. 77 (1950) 706

- 24) K.G. McKay, Phys. Rev. 76 (1949) 1537
- 25) C. Orman, H.Y. Fan, G.J. Goldsmith, K. Lark-Horovitz,
Bull. Amer. Phys. Soc. 25 Nr. 18 (1950)
- 26) K.G. McKay, Phys. Rev. 84 (1951) 829
- 27) J.W. Mayer, B. Gossick, Rev. Sci. Instr. 27 (1956) 407
- 28) D.V. Freck, J. Wakefield, Nature 193 (1962) 669
- 29) W.D. Davis, J. Appl. Phys. 29 (1958) 231
- 30) R.N. Hall, R.D. Baertsch, T.J. Soltys, L.J. Petrucco,
N Y O 3870-3 (1970)
- 31) R.D. Baertsch, R.N. Hall, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-17
(1970) 235
- 32) J.W. Mayer, Meeting Semiconductor materials for ~~pr~~ay
detectors, Report (New York, 1966)
- 33) E.N. Arkad'eva, O.A. Matvey, YuV. Fud', S.M. Ryvkin,
Sov. Phys.-Tech. Phys. 11 (1966) 864
- 34) J.E. Eberhardt, R.D. Ryan, A.J. Tavendale, Appl. Phys.
Lett. (1970) 427
- 35) S. Roth, Nucl. Instr. and Meth. 85 (1970) 157
- 36) J.W. Mayer, in Semicond. detectors (eds. G. Bertolini,
A. Coche; North-Holland Publ. Co., Amsterdam,
1968)
- 37) P.C. Canepa, P. Malinaric, R.B. Campbell, J. Ostroski,
IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-11 (1964) 262
- 38) M. Königer, Proc. Int. Symp. CdTe (Strasbourg, 1971)
- 39) E.A. Konorova, S.F. Kozlov, Sov. Phys. Sem. 4
(1971) 1600
- 40) S.F. Kozlov, E. Belcarz, M. Hage-Ali, R. Stuck,
P. Siffert, Nucl. Instr. and Meth. 117
(1974) 277
- 41) G. Dearnaley, D.C. Northrop, Semicond. counters for
Nuclear Radiation, London 1963
- 42) F.V. Wald, J. Bullitt, R.O. Bell, IEEE Trans. Nucl.
Sci. NS-22 (1975) 246

- 43) C. Davisson, α , β , γ -Spektroskopie, ed. K. Siegbahn
North-Holland 1965
- 44) H.L. Malm, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-19 (1972) 263
- 45) H.L. Malm, T.W. Raudorf, M. Martini, K.R. Zanio, IEEE
Trans. Nucl. Sci. NS-20 (1973) 500
- 46) Proc. Workshop on Mercuric Iodide, eds. P. Siffert,
J.P. Ponpon, I. Zschokke-Granacher, C. Schwab,
Strasbourg 1975
- 47) W. Heitler, The Quantum Theory of Rad., O.U.P. London
1944
- 48) R. Gowda, H. Sanjeevaiah, B. Sanjeevaiah, Ind. J. of
Pure & Appl. Phys. 11 (1973) 124
- 49) G. Bertolini, F. Cappellani, G. Restelli, Nucl. Instr.
and Meth. 112 (1973) 219
- 50) W. Shockley, Solid-State Electron 2 (1961) 35
- 51) C.A. Klein, J. Appl. Phys. 39 (1968) 2029
- 52) M.B. Prince, P. Polishuk, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-14
(1967) 537
- 53) R.H. Bube, Photoconductivity of Solids, John Wiley,
New York 1960
- 54) G.A. Armantrout, S.P. Swierkowski, J.W. Sherohman,
J.H. Yee, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-24
(1977) 121
- 55) W.H. Strehlow, E.L. Cook, J. Phys. Chem. Ref. Data, 2
(1972) 163
- 56) Inf. über Kristallzüchtung der DGKK, eds. R. Nitsche
u. A. Räuber, Freiburg 1976
- 57) K.-Th. Wilke, Kristallzüchtung, VEB Deutscher Verlag
der Wissenschaften Berlin 1973
- 58) Proc. 2. int. Symp. CdTe Strasbourg, Rev. de Phys.
Appl. 12 No 2 (1977)
- 59) Proc. Int. Workshop HgI₂ and CdTe, Jerusalem, Nucl.
Instr. and Meth. 150 (1978)

- 60) P. Siffert, B. Rabin, H.Y. Tabatabai, R. Stuck, Nucl. Instr. and Meth. 150 (1978) 31
- 61) P. Siffert, Nucl. Instr. and Meth. 150 (1978) 1
- 62) K.W. Benz, Inf. über Kristallzüchtung der DGKK, eds. R. Nitsche u. A. Räuber, Freiburg 1976
- 63) K.W. Benz, G. Müller, J. Crystal Growth 46 (1979)
- 64) V.F.S. Yip, W.R. Wilcox, J. Crystal Growth 36 (1976) 29
- 65) Gmelin, Handbuch der Anorg. Chemie, Verlag Chemie Weinheim
- 66) E. Kaldis, J. Crystal Growth 3, 4 (1968) 146
- 67) F. Lévy, Il nuovo Cimento 38 B (1977) 359
- 68) B. Gudden, R. Pohl, Z. Physik 16 (1923) 42
- 69) L. Bergmann, J. Hänsler, Z. Physik 100 (1936) 50
- 70) W.R. Willig, Diss. Erlangen (1972)
- 71) C. Manfredotti, R. Murri, A. Qurini, L. Vasanelli, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-24 (1977) 126
- 72) N.C. Abrikosov, Semiconducting II-VI, IV-VI, V-VI Compounds, Plenum Press New York 1969
- 73) M.R. Tubbs, phys.stat.sol. (b) 49 (1972) 11 und 67 (1975) 11
- 74) R. Prasad, O.N. Svivastava, J. Crystal Growth 19 (1973) 11
- 75) R. Minder, G. Ottaviani, C. Canali, J. Phys. Chem. Sol. 37 (1976) 417
- 76) G.P. Wirtz, D.C. Siebert, J. Crystal Growth 32 (1976) 274
- 77) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte u. Tab. Bd. II/Teil 6 Elektr. Eigenschaften
- 78) T.M. Bruton, J.C. Brice, O.F. Hill, P.A.C. Wiffin, J. Crystal Growth 23 (1974) 21
- 79) J.C. Brice, T.M. Brutton, O.F. Hill, P.A.C. Wiffin, J. Crystal Growth 24/25 (1974) 429
- 80) T.M. Bruton, O.F. Hill, P.A.C. Wiffin, J.C. Brice, J. Crystal Growth 32 (1976) 27

- 81) Z.H. Cho, O. Nalcioglu, M.R. Farukhi, IEEE Trans.
Nucl. Sci. NS-25 (1978) 952
- 82) S. Roth, W.R. Willig, Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 328
- 83) W.R. Willig, Nucl. Instr. and Meth. 101 (1972) 23
- 84) W.R. Willig, Forschungsbericht BMFT-FB K 73-09 (1973)
- 85) W.R. Willig, Siemens Forschungs- und Entwicklungsbericht
2 (1973) 157
- 86) E.H. Carlson, J. Crystal Growth 1 (1967) 271
- 87) Y. Toudic, A. Regreny, M. Passaret, R. Aumont, J.F. Bayon,
J. Crystal Growth 13/14 (1972) 519
- 88) E. Cruceanu, N. Nistor, J. Crystal Growth 5 (1965) 206
- 89) A. Pajaczkowska, E.Z. Dziuba, J. Crystal Growth 11
(1971) 21
- 90) R. Minder, G. Majni, C. Canali, G. Ottaviani, R. Stuck,
J.P. Ponpon, C. Schwab, P. Siffert, J. Appl.
Phys. 45 (1974) 5074
- 91) M.F. Bodroux, Compt. Rend. 130 (1900) 1622
- 92) J.-C. Monier, R. Hocart, Compt. Rend. 236 (1953) 2089
- 93) J.-C. Monier, Compt. Rend. 237 (1953) 342
- 94) J.-C. Monier, Bull. Soc. franc. Minér. Crist. 77
(1954) 1173
- 95) D.V. Chepur, Z. Techn. Fiziki 25 (1955) 2411
- 96) J.B. Newkirk, Acta Metallurgica, 4 (1956) 316
- 97) R.H. Bube, Phys. Rev. 106 (1957) 703
- 98) P.F. Kurz, Ohio J. Sci. 66 (1966) 198
- 99) W. Kleber, H. Raidt, K.-O. Leupold, Kristall und
Technik 3 (1968) 65
- 100) C.C. Coleman, J. Crystal Growth 6 (1970) 203
- 101) C.C. Coleman, M. Chester, Phys. Lett. 29 A (1969) 145
- 102) M. Chester, C.C. Coleman, J. Phys. Chem. Sol. 32
(1971) 223
- 103) K. Kenzaki, I. Imai, J. Phys. Soc. Japan 32 (1972) 1003

- 104) Concernant les Syntheses Cristallines, ed. Vergnoux
Centre de documentation Montpellier, France
- 105) M. Mikhail, M.A. Ahmed, I. Mekawy, J. Phys. Chem.
Sol. 36 (1975) 1033
- 106) J. Saura, J.L. Regolini, J. Crystal Growth 15 (1972) 307
- 107) J. Saura, N.P. Tognetti, phys. stat. sol. (a) 31
(1975) K 125
- 108) E.F. Gross, R.I. Shekhamet'ev, Sov. Phys. Solid State 3
(1962) 2297
- 109) E.F. Gross, Sov. Phys. Uspekhi 5 (1962) 195
- 110) B.V. Novikov, M.M. Pimonenko, Sov. Phys. Semicond. 4
(1971) 1785
- 111) I. Kh. Akopyan, B.V. Novikov, M.M. Pimonenko, B.S.
Razbirin, ZhETF Pis. Red. 17 (1973) 419
- 112) B.V. Novikov, Springer Tracts 73
- 113) I. Kh. Akopyan, B.V. Novikov, M.M. Pimonenko, B.S.
Razbirin, Izvestiya Akad. Nauk SSSR,
Ser. Fiz. 38 (1974) 166
- 114) I. Akopyan, B.V. Novikov, S. Permogorov, A. Selkin,
V. Travnikov, phys. stat. sol. 70 (1975)
353
- 115) B.V. Novikov, M.M. Pimonenko, Sov. Phys. Semicond. 6
(1972) 671
- 116) H. Burkhard, R. Clasen, T. Stubb, Verhandl. DPG (VI),
(1975) 391
- 117) Y. Ogawa, I. Harada, H. Matsuura, T. Shimanouchi,
J. Hiraishi, Spectrochimica Acta 32 A
(1976) 49
- 118) M. Ruzicka, H. Rezábková, S. Besedicova, J. Doupovec,
J. Strácelský, Kristall und Technik 11
(1976) 1245
- 119) S.B. Hyder, J. Appl. Phys. 48 (1977) 313
- 120) A. Anedda, E. Fortin, phys. stat. sol. (b) 84 (1977) K 87

- 121) A. Anedda, F. Raga, E. Grilli, M. Guzzi, Il nuovo Cimento 38 B (1977) 439
- 122) T. Goto, K. Nakaoka, Y. Nishina, J. Lum. 12/13 (1976) 599
- 123) K. Nakaoka, T. Goto, Y. Nishina, Il nuovo Cimento 38 B (1977) 588
- 124) T. Goto, Y. Nishina, Solid State Commun. 25 (1978) 123
- 125) C. Belouet, ESA Spec. Publ. No 114
- 126) C. Belouet, Tentative proposal to ESA
- 127) C. Belouet, private Mitteilung
- 128) W.R. Willig, Nucl. Instr. and Meth. 96 (1971) 615
- 129) Verzeichnis der Kristall-Labors v. Research Materials Ing. Center, ed. T. Connolly Oak Ridge 1975
- 130) R.S. Scott, G.E. Fredericks, Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 99
- 131) S.P. Swierkowski, G.A. Armantrout, R. Wichner, Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 281
- 132) S.P. Swierkowski, G.A. Armantrout, R. Wichner, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-21 (1974) 302
- 133) S.P. Swierkowski, G.A. Armantrout, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-22 (1975) 205
- 134) J.H. Yee, J.W. Sherohman, G.A. Armantrout, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-23 (1976) 117
- 135) S.P. Swierkowski, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-23 (1976) 131
- 136) M.K. Chung, S.W. Cho, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-23 (1976) 112
- 137) I.F. Nicolau, J.P. Joly, Bericht des Lab. d'Electronique et de Technologie de l'Informatique
- 138) I.F. Nicolau, Workshop on HgI₂, Strasbourg 1975, IV
- 139) E. Kaldis, Crystal Growth Vol. 1, ed. C.H.L. Goodman
- 140) H. Scholz, Acta Electronica 17 (1974) 69

- 141) H. Scholz, Proc. Workshop on HgI_2 , Strasbourg 1975, III
- 142) W. Puschert, H. Scholz, Proc. Workshop on HgI_2 , Strasbourg, 1975, XI
- 143) W. Puschert, H. Scholz, Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 357
- 144) H. Scholz, Solid Stat. Comm. 19 (1976) 423
- 145) H. Scholz, Solid Stat. Comm. 20 (1976) 195
- 146) H. Scholz, Solid Stat. Comm. 20 (1976) 447
- 147) G.M. Martin, P. Bach, P. Guétin, Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 286
- 148) G.M. Martin, Ngo-Tich-Phuoc, E. Fabre, Proc. Workshop on HgI_2 , Strasbourg 1975, VIII
- 149) E. Fogarassy, G.M. Martin, E. Fabre, Appl. Phys. 10 (1976) 93
- 150) R. Kurz, Nucl. Instr. and Meth. 150 (1978) 91
- 151) S. Haussühl, H. Scholz, Kristall und Technik 10 (1975) 1175
- 152) U. Gelbart, Y. Yacoby, I. Beinglass, A. Holzer, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-24 (1977) 135
- 153) M. Schieber, I. Beinglass, A. Holzer, G. Dishon, E. Loewenthal, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-24 (1977) 148
- 154) E. Pinsky, A. Halperin, I. Beinglass, M. Schieber, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-24 (1977) 260
- 155) I. Beinglass, G. Dishon, A. Holzer, S. Ofer, M. Schieber, Appl. Phys. Lett. 30 (1977) 61
- 156) M. Schieber, I. Beinglass, G. Dishon, A. Holzer, J. Crystal Growth, eds. E. Kaldis, H.J. Scheel (North-Holland, Amsterdam, 1977) p. 279
- 157) Proc. 1. Europ. Conf. on Crystal Growth (eds. E. Kaldis, W.J. Scheel, North-holland Publ. Co., Amsterdam 1977) 279

- 158) I. Beinglass, G. Dishon, A. Holzer, M. Schieber, J. Crystal Growth 42 (1977) 166
- 159) M. Schieber, Nucl. Instr. and Meth. 144 (1977) 469
- 160) M. Schieber, I. Beinglass, G. Dishon, A. Holzer, G. Yaron, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-25 (1978) 644
- 161) S. Caine, A. Holzer, I. Beinglass, M. Schieber, E. Loewenthal, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-25 (1978) 649
- 162) M. Schieber, I. Beinglass, G. Dishon, A. Holzer, G. Yaron, Nucl. Instr. and Meth. 150 (1978) 71
- 163) S. Caine, A. Holzer, I. Beinglass, G. Dishon, E. Loewenthal, M. Schieber, Nucl. Instr. and Meth. 150 (1978) 83
- 164) J. Llacer, M.M.K. Watt, M. Schieber, R. Carlston, W. Schnepple, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-21 (1974) 305
- 165) M. Schieber, R.C. Carlston, H.A. Lamonds, P.T. Randtke, F.W. Schnepple, J. Llacer, J. Crystal Growth 24/25 (1974) 205
- 166) Z.H. Cho, M.M.K. Watt, M. Slapa, P.A. Tove, M. Schieber, T. Davies, W. Schnepple, P.T. Randtke, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-22 (1975) 229
- 167) M. Schieber, Proc. Workshop on HgI_2 , Strasbourg 1975, IX
- 168) M. Schieber, W. Schnepple, L. van den Berg, J. Crystal Growth 33 (1976) 125
- 169) R.C. Whited, M. Schieber, P.T. Randtke, J. Appl. Phys. 47 (1976) 2230
- 170) R.C. Carlston, M. Schieber, W. Schnepple, Mat. Res. Bull. 11 (1976) 959
- 171) M. Slapa, G.C. Huth, W. Seibt, M. Schieber, P.T. Randtke, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-23 (1976) 102
- 172) P.T. Randtke, C. Ortale, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-24 (1977) 129

- 173) R.C. Whited, L. van den Berg, IEEE Trans. Nucl. Sci.
NS-24 (1977) 165
- 174) L. van den Berg, W. Schnepfle, C. Ortale, J. Crystal
Growth 42 (1977) 160
- 175) L. van den Berg, R.C. Whited, IEEE Trans. Nucl. Sci.
NS-25 (1978) 395
- 176) M.M.K. Watt, Z.H. Cho, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-23
(1976) 124
- 177) M. Slapa, G.C. Huth, W. Seibt, Proc. Workshop on HgI₂,
Strasbourg 1975, IX
- 178) W. Seibt, M. Slapa, G.C. Huth, Nucl. Instr. and Meth.
135 (1976) 573
- 179) A.J. Dabrowski, G.C. Huth, M. Singh, T.E. Economou,
A.L. Turkevich, Appl. Phys. Lett. 33
(1978) 211
- 180) M. Slapa, P.A. Tove, G. Boberg, Nucl. Instr. and Meth.
150 (1978) 55
- 181) S. Shalev, Nucl. Instr. and Meth. 150 (1978) 79
- 182) C. Manfredotti, R. Murri, A. Quirini, L. Vasanelli,
IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-24 (1977) 158
- 183) C. Manfredotti, R. Murri, L. Vasanelli, Solid Stat.
Comm. 21 (1977) 53
- 184) C. de Blasi, S. Galassini, C. Manfredotti, G. Micocci,
L. Ruggiero, A. Tepore, Nucl. Instr. and
Meth. 150 (1978) 103
- 185) F. Adduci, A. Cingolani, M. Ferrara, M. Lugarà,
A. Minafra, J. Appl. Phys. 48 (1977) 342
- 186) I.M. Catalano, A. Cingolani, M. Ferrara, M. Lugarà,
A. Minafra, Appl. Phys. Lett. 32
(1978) 36
- 187) I.M. Catalano, A. Cingolani, M. Ferrara, M. Lugarà,
Solid Stat. Comm. 26 (1978) 863
- 188) M.S. Nikitine, L. Couture, M. Sieskind, G. Perny,
Compt. Rend. 238 (1954) 1786

- 189) M. Sieskind, J. Phys. et Rodium 17 (1956) 17
- 190) S. Nikitine, M. Sieskind, Compt. Rend. 240 (1955) 1324
- 191) A. Coret, Ann. Phys. 1 (1966) 673
- 192) R. Kleim, F. Raga, S. Nikitine, Proc. Int. Conf.
Lum. 1966, 1496
- 193) J.P. Ponpon, R. Stuck, P. Siffert, C. Schwab, Nucl.
Instr. and Meth. 119 (1974) 197
- 194) J.P. Ponpon, R. Stuck, P. Siffert, B. Meyer, C. Schwab,
IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-22 (1975) 182
- 195) C. Schwab, Proc. Workshop on HgI_2 , Strasbourg 1975, V
- 196) C. Schwab, P. Siffert, Proc. Workshop on HgI_2 , Stras-
bourg 1975, VII
- 197) R. Stuck, J.C. Muller, J.P. Ponpon, C. Scharager,
C. Schwab, P. Siffert, J. Appl. Phys. 47
(1976) 1545
- 198) P.D. Bloch, J.W. Hodby, T.E. Jenkins, D.W. Stacey,
C. Schwab, Il nuovo Cimento 38 B
(1977) 337
- 199) P.D. Bloch, J.W. Hodby, C. Schwab, D.W. Stacey, J.
Phys. C: Solid State Phys. 11 (1978) 2579
- 200) B. Prevot, C. Schwab, B. Dorner, phys. stat. sol.(b)
88 (1978) 327
- 201) R. Stuck, J.C. Muller, J.P. Ponpon, C. Scharager,
C. Schwab, P. Siffert, Proc. Workshop on
 HgI_2 , Strasbourg, 1975, VII
- 202) J.P. Ponpon, R. Stuck, P. Siffert, Proc. Workshop on
 HgI_2 , Strasbourg, 1975, XII
- 203) J.C. Muller, A. Friant, P. Siffert, Nucl. Instr. and
Meth. 150 (1978) 97
- 204) G. Ottaviani, C. Canali, A. Quaranta, IEEE Trans.
Nucl. Sci. NS-22 (1975) 192
- 205) M.A. Hassan, G. Pearce, J.P.N. Edwards, Phys. Med.
Biol. 23 (1978) 302

- 206) D. Möller, Erlanger Diplomarbeit 1978
- 207) G. Kurtze, C. Klingshirn, Solid Stat. Comm. 28 (1978) 337
- 208) G. Kurtze, C. Klingshirn, B. Hönerlage, E. Tomzig, H. Scholz, J. Lum. 20 (1979) 151
- 209) A. Gäumann, Chimia 20 (1966) 82
- 210) G.A. Jeffrey, M. Vlasse, Inorg. Chem. 6 (1967) 396
- 211) Wyckoff, Crystal Structures, New York 1963
- 212) D. Schwarzenbach, Z. Kristallographie 128 (1969) 97
- 213) F. Olivari, Atti Accad. Linc. Rend. (5) 17 II (1908) 717
- 214) R.A. Svehla, NASA-TR-R-1321/140 (1962) 90
- 215) B. Bardoll, K. Tödheide, Ber. d. Bunsen-Ges., 79 (1975) 490
- 216) K.K. Srivastava, D.R. Goyal, Iqbal Krishan, K.N. Lakshminarayan, Ind. J. pure and appl. Phys. 15 (1977) 724
- 217) A. Givan, A. Loewenschuss, J. Chem. Phys. 65 (1976) 1851
- 218) H. Sakai, Y. Maeda, Chem. Phys. Lett. 27 (1974) 27
- 219) H. Scholz, Inf. über Kristallzüchtung der DGKK eds. R. Nitsche u. R. Räuber, Freiburg 1976, 278c
- 220) A. Smits, Z. f. phys. Chem. 89 (1915) 365
- 221) A. Neuhaus, K. Recker, Crystal Growth, Suppl. Phys. Chem. Sol., Pergamon Press (1967) 235
- 222) C. Schwab, private Mitteilung
- 223) H. Scholz, R. Kluckow, Proc. Int. Conf. Crystal Growth Bosten, ed. Peiser Pergamon Press Oxford 1966
- 224) H. Scholz, W. Bauhofer, K. Ploog, Solid Stat. Comm. 18 (1976) 1539
- 225) J.M. Olsen, F. Rosenberger, veröffentlicht

- 226) H. Schäfer, Chem. Transportreaktionen, Verlag Chemie
Weinheim, 1962
- 227) E. Schönherr, J. Crystal Growth 44 (1978) 604
- 228) F. Rosenberger, private Mitteilung
- 229) J. Maya, J. Chem. Phys. 67 (1977) 4976
- 230) H. Scholz, private Mitteilung
- 231) V.I. Bugrienko, K.K. Demidov, Sov. Phys-Solid State 4
(1962) 1046
- 232) H. Pelabon, Laude, Bull. Soc. Chim. France (4) 45
(1920) 488
- 233) R. Helbig, Erlanger Habilitationsschrift 1975
- 234) K.W. Benz, G. Müller, Verhandlungen d. DPG 1978
- 235) E. Tomzig, Erlanger Diplomarbeit 1974
- 236) H. Schneck, R. Helbig, Thin Solid Films 27 (1975) 101
- 237) Ch. Solbrig, Z. f. Physik 211 (1968) 211
- 238) W. Heinke, H.J. Queisser, Phys. Rev. Lett. 33
(1974) 1082
- 239) R. Kuhnert, Erlanger Diplomarbeit 1978
- 240) E. Tomzig, R. Helbig, Solid Stat. Comm. 15 (1974) 1513
- 241) R. Kuhnert, private Mitteilung
- 242) D. Möller, K. Hümmer, wird veröffentlicht
- 243) H.L. Malm, C. Canali, J.W. Mayer, M.A. Nicolet,
K.R. Zanio, W. Akutagawa, Appl. Phys.
Lett. 26 (1975) 344
- 244) R.R. Newton, Phys. Rev., 75 (1949) 234
- 245) R.W. Smith, A. Rose, Phys. Rev. 97 (1955) 1531
- 246) M.A. Lampert, Phys. Rev. 103 (1956) 1610
- 247) H.L. Malm, M. Martini, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-21
(1974) 322
- 248) P. Siffert, J. Berger, C. Scharager, A. Cornet,
R. Stuck, R.O. Bell, H.B. Serreze, F.V. Wald
IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-23 (1976) 159

- 249) F.V. Wald, G. Entine, Nucl. Instr. and Meth. 150
(1978) 13
- 250) Fünfer und Neuert, Zählrohre Szintillationszähler,
Karlsruhe 1954
- 251) K.I. Hagemark, P.E. Toren, J. Electrochem. Soc.:
Solid State Sci. and Technology
(1975) 992

S y m b o l e

Z	Ordnungszahl
E _{gap}	Bandabstand
W	Energie pro Elektron-Loch-Paar
	Dichte
K	Schwächungskoeffizient
	Beweglichkeit
	Lebensdauer
E	E-Feld (bei elektrischen Messungen)
	E-Vektor des einfallenden Lichtes (bei optischen Messungen)
s	Schubweg
N _A	Anzahl der Akzeptoren
N _D	Anzahl der Donatoren
t	Zeit
RT	Raumtemperatur
d	Dicke
c	c-Achse des Kristalls

Z ü c h t u n g s m e t h o d e n

TOM	Temperatur-Oszillations-Methode
THM	Travelling-Heater-Methode
TSM	Travelling-Solvent-Methode
LEC	Liquid-Encapsulation
LPE	Liquid-Phase-Epitaxie
DMSO	Dimethylsulfoxid

U n t e r s u c h u n g s m e t h o d e n

TSC	Thermally-Stimulated-Current
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
SEM	Scanning-Electron-Microscope
EDAX	Energie-Dispersive-Analyse von Röntgen(X)-strahlen
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
EBIC	Electron-Beam-Induced-Current
LSS	Light-Spot-Scanning
DTA	Differential-Thermo-Analyse

Herrn Prof. Dr. H. Weiß bin ich sehr zu Dank verpflichtet für die vielen interessanten Arbeitsmöglichkeiten, die ich in seinem Institut gefunden habe, für sein stetes Interesse an den Experimenten und manche hilfreiche Diskussion.

Herrn Dr. G. Müller, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, gilt mein Dank für seine ständige Unterstützung und Anteilnahme bei der Durchführung der Züchtungen und Untersuchungen und für die vielen ausführlichen Gespräche und Anregungen.

Ebenso darf ich allen, schon in der Arbeit namentlich erwähnten Damen und Herren danken, die in anderen Labors an den von mir gezüchteten HgJ_2 -Kristallen Messungen ermöglicht haben.

Schließlich möchte ich allen Angehörigen des Institutes, die durch ihre Hilfsbereitschaft und Diskussionsbereitschaft, sowie allen Angestellten des Hauses, die durch ihre praktische Mithilfe zum Fortgang der Arbeit beigetragen haben, danken.

L e b e n s l a u f

Am 25. Juni 1948 wurde ich, Erich T o m z i g, in Bad Salzuflen/Kreis Lemgo als Sohn des Verwaltungsdirektors Hans Tomzig und seiner Ehefrau Erika, geborene Horstmann geboren.

Ostern 1955 wurde ich in Düsseldorf eingeschult.

Vom Herbst 1955 an besuchte ich in Nürnberg zunächst vier Jahre lang die Volksschule und dann neun Jahre das Melanchthon-Gymnasium. Am 22. Juli 1968 erhielt ich das Reifezeugnis.

Ab November 1968 studierte ich an der Universität Erlangen-Nürnberg Physik. Die Diplomarbeit fertigte ich im Institut für Angewandte Physik unter der Anleitung von Prof. Dr. E. Mollwo an. Das Thema hieß: "Untersuchungen von Emissions- und Absorptionsspektren freier und gebundener Exzitonen in ZnO". Im November 1974 bestand ich die Diplomhauptprüfung in Physik. Seither bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl Werkstoffe der Elektrotechnik tätig und beschäftige mich mit der Züchtung von HgJ_2 -Einkristallen und Untersuchungen an HgJ_2 im Hinblick auf die Verwendung als Strahlungsdetektor.

